

Approved For Release STAT
2009/08/19 :
CIA-RDP88-00904R000100120

Dec

Approved For Release
2009/08/19 :
CIA-RDP88-00904R000100120



Вторая Международная конференция
Организации Объединенных Наций
по применению атомной энергии
в мирных целях

A/CONF/15/P/2195

USSR

ORIGINAL: RUSSIAN

Не подлежит оглашению до официального сообщения на Конференции

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ХЛОРИРОВАНИЯ ДВУОКСИ
УРАНА И ДВУОКСИ ПЛУТОНИЯ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ
УГЛЕРОДОМ

И.В.Будаев, А.Н.Вольский

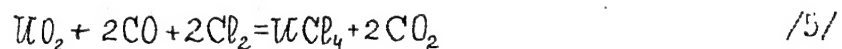
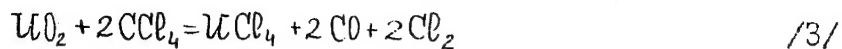
Для получения безводных хлоридов металлов из их окислов используется большое число хлорирующих реагентов. Одним из наиболее распространенных является четыреххлористый углерод.

В настоящем докладе представлены результаты исследования реакций хлорирования двуокиси урана и двуокиси плутония этим реагентом. Хлорирование окислов урана четыреххлористым углеродом изучалось Кантенем (1), Колани (2), Камбуливым (3), Рейбером и Юнгом (4); двуокиси плутония - Карлом, Абрахамом и др. (5).

Однако, ни термодинамика, ни кинетика реакции хлорирования не изучены достаточно.

I. Термодинамический анализ некоторых реакций процесса
хлорирования двуокиси урана четыреххлористым
углеродом

Можно предполагать, что в процессе хлорирования двуокиси урана четыреххлористым углеродом могут иметь место следующие реакции



25 YEAR RE-REVIEW

- 2 -

$WO_2 + \frac{1}{2} CSe_4 = WOCSe_2 + \frac{1}{2} CO_2$	/6/
$WO_2 + CSe_2 = WOCSe_2 + CO_2$	/7/
$WO_2 + CO + CSe_2 = WOCSe_2 + CO_2$	/8/
$WO_2 + CSe_4 = WOCSe_2 + CSe_2$	/9/
$WO_2 + CSe_4 = WOCSe_2 + CO + CSe_2$	/10/
$\frac{1}{2} WO_2 + \frac{1}{2} WSe_4 = WOCSe_2$	/11/
$WOCSe_2 + CSe_4 = WSe_4 + CSe_2$	/12/
$WOCSe_2 + CSe_4 = WSe_4 + CO + CSe_2$	/13/
$WOCSe_2 + CSe_2 = WSe_4 + CO_2$	/14/
$WOCSe_2 + CO + CSe_2 = WSe_4 + CO_2$	/15/
$WOCSe_2 + \frac{1}{2} CSe_4 = WSe_4 + \frac{1}{2} CO_2$	/16/
$\frac{1}{2} CSe_4 = \frac{1}{2} C + CSe_2$	/17/
$CO + CSe_2 = CSe_2$	/18/
$2 CO = C + CO_2$	/19/
$CO_2 + CSe_4 = 2 CSe_2$	/20/

В таблице № I приведены уравнения стандартной свободной энергии образования из элементов всех участвующих в вышеуказанных реакциях веществ. С целью облегчения расчетов, почти не снижая точности уравнений стандартной свободной энергии, многочленные уравнения были нами преобразованы в трехчленные. Полученные в результате расчетов уравнения стандартной свободной энергии и констант равновесия реакций I + 20 приведены в таблице № 2 и 3. При выводе этих уравнений было принято, что WO_2 , $WOCSe_2$, WSe_4 и C находятся в твердых фазах, а все остальные вещества в газообразной (парообразной).

На фиг. № I показана стандартная свободная энергия реакций I + 20 в зависимости от температуры, а на фиг. № 20 - зависимость логарифма константы этих же реакций от обратного значения абсолютной температуры x).

х) На фиг. № I и 2 цифра, стоящая против каждой кривой, соответствует номеру той или другой реакции в таблице № I.

2832-63

Таблица I

Уравнения стандартных свободных энергий образования из элементов некоторых соединений, принимающих участие в процессе хлорирования двуокиси урана четыреххлористым углеродом

№ пп	Образующее вещество	Реакция образования	Уравнение стандартной свободной энергии реакции ΔF° в кал.	Литературный источник	Преобразование уравнения стандартной свободной энергии ΔF° в кал	Температурный интервал $^\circ K$
1	CO газ	$C_{\beta-фторит} + \frac{1}{2} O_{2, газ} \rightarrow CO_{газ}$	-26700-20,95T	6	-26700-20,95T	300-2300
2	CO ₂	$C_{\beta-фторит} + O_{2, газ} \rightarrow CO_{2, газ}$	-94122+I,38T ^{lg} T-0,65·10 ⁻³ . T ² +0,11·10 ⁻³ T ³ -4,5T	7	-94122+0,66T ^{lg} T-2,90T	300-3000
3	CCl ₄ пар	$C_{\beta-фторит} + 2Cl_{2, газ} \rightarrow CCl_{4, пар}$	-25740-5,2T ^{lg} T+I,87·10 ⁻³ . T ² -0,585·10 ⁵ + 47·86T	8	-25740-I,32T ^{lg} T+ +38,03T	350-1373
4	COCCl ₂ газ	$C_{\beta-фторит} + \frac{1}{2} O_{2, газ} + Cl_{2, газ} \rightarrow COCCl_{2, газ}$	-52820 + 4,575T ^{lg} T-0,94T	x/	-52820+4,575T ^{lg} T- -0,94T	300-1000
5	UO ₂ тв.	$U_{\alpha тв} + O_{2, газ} \rightarrow UO_{2 тв}$	-263306-17,06T ^{lg} T+3,511·10 ⁻³ T ² + $\frac{1,864 \cdot 10^6}{T}$ 92,05T	x/	-263306-I4,30T ^{lg} T+ +87,40T	300-941
6	UCCl ₄ тв	$U_{\alpha тв} + 2Cl_{2, газ} \rightarrow UCCl_{4 тв}$	-252600-13,13T ^{lg} T+7,79·10 ⁻⁴ T ² +109,25T	4	-252600-12,31T ^{lg} T+ +107,50T	300-863
7	UOCCl ₂ тв х) рассчитано авторами	$U_{\alpha тв} + \frac{1}{2} O_{2, газ} + Cl_{2, газ} \rightarrow UOCCl_{2 тв}$	-261700 + 51,72T	x/	-261700 + 51,72T	300-1000

- 4 -

Таблица 2

Уравнение стандартных свободных энергий некоторых реакций процесса хлорирования двуокиси урана четыреххлористым углеродом

№ реакции	Реакция	Уравнение стандартной свободной энергии реакции ΔF° в кал./ правая часть уравнения/	Температурный интервал, $^\circ\text{K}$
I	$\text{UO}_2 + \text{CCl}_4 = \text{UCl}_4 + \text{CO}_2$	$-57676 + 3,97T \lg T - 20,83T$	300-863
2	$\text{UO}_2 + 2\text{CCl}_4 = \text{UCl}_4 + 2\text{COCl}_2$	$-43454 + 13,78T \lg T - 57,84T$	"
3	$\text{UO}_2 + 2\text{CCl}_4 = \text{UCl}_4 + 2\text{CO} + 2\text{Cl}_2$	$8786 + 4,63T \lg T - 97,86T$	"
4	$\text{UO}_2 + 2\text{COCl}_2 = \text{UCl}_4 + 2\text{CO}_2$	$-71898 - 5,84T \lg T + 16,18T$	"
5	$\text{UO}_2 + 2\text{CO} + 2\text{Cl}_2 = \text{UCl}_4 + 2\text{CO}_2$	$-124138 + 3,31T \lg T + 56,2T$	"
6	$\text{UO}_2 + \frac{1}{2}\text{CCl}_4 = \text{UOCl}_2 + \frac{1}{2}\text{CO}_2$	$-32585 + 15,29T \lg T - 56,15T$	300-1000
7	$\text{UO}_2 + \text{COCl}_2 = \text{UOCl}_2 + \text{CO}_2$	$-39696 + 10,39T \lg T - 37,64T$	"
8	$\text{UO}_2 + \text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{UOCl}_2 + \text{CO}_2$	$-65816 + 14,96T \lg T - 17,63T$	"
9	$\text{UO}_2 + \text{CCl}_4 = \text{UOCl}_2 + \text{COCl}_2$	$-25474 + 20,20T \lg T - 74,65T$	"
10	$\text{UO}_2 + \text{CCl}_4 = \text{UOCl}_2 + \text{CO} + \text{Cl}_2$	$646 + 15,62T \lg T - 94,66T$	300-863
11	$\frac{1}{2}\text{UO}_2 + \frac{1}{2}\text{UCl}_4 = \text{UOCl}_2$	$-3743 + 13,30T \lg T - 45,73T$	"
12	$\text{UOCl}_2 + \text{CCl}_4 = \text{UCl}_4 + \text{COCl}_2$	$-17980 - 6,42T \lg T + 16,81T$	"
13	$\text{UOCl}_2 + \text{CCl}_4 = \text{UCl}_4 + \text{CO} + \text{Cl}_2$	$8140 - 10,99T \lg T - 3,20T$	"
14	$\text{UOCl}_2 + \text{COCl}_2 = \text{UCl}_4 + \text{CO}_2$	$-32202 - 16,23T \lg T + 53,82T$	"
15	$\text{UOCl}_2 + \text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{UCl}_4 + \text{CO}_2$	$-58322 - 11,65T \lg T + 73,83T$	"
16	$\text{UOCl}_2 + \frac{1}{2}\text{CCl}_4 = \text{UCl}_4 + \frac{1}{2}\text{CO}_2$	$-25091 - 11,32T \lg T + 35,31T$	"
17	$\frac{1}{2}\text{CCl}_4 = \frac{1}{2}\text{C} + \text{Cl}_2$	$12870 + 0,66T \lg T - 19,01T$	350-1373
18	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$	$-26120 + 4,57T \lg T + 20,01T$	300-1000
19	$2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$	$-37553 + 4,575T \lg T + 25,08T$	300-2300
20	$\text{CO}_2 + \text{CCl}_4 = 2\text{COCl}_2$	$-14222 + 9,81T \lg T - 37,01T$	350-1000

- 5 -

Таблица 3

№ реак- ции	Реакция	Кр	Уравнение зависимости $\lg K_p$ от температуры
1	$WO_2 + CCl_4 = WCl_4 + CO_2$	$\frac{P_{CO_2}}{P_{CCl_4}}$	$\frac{12607}{T} - 0,27 \lg T + 4,55$
2	$WO_2 + 2CCl_4 = WCl_4 + 2COCl_2$	$\frac{P_{COCl_2}^2}{P_{CCl_4}^2}$	$\frac{9498}{T} - 3,01 \lg T + 12,64$
3	$WO_2 + 2CCl_4 = WCl_4 + 2CO + 2Cl_2$	$\frac{P_{CO} \cdot P_{Cl_2}^2}{P_{CCl_4}^2}$	$-\frac{1922}{T} - 1,01 \lg T + 21,39$
4	$WO_2 + 2COCl_2 = WCl_4 + 2CO_2$	$\frac{P_{CO_2}^2}{P_{COCl_2}^2}$	$\frac{15715}{T} - 1,28 \lg T - 3,54$
5	$WO_2 + 2CO + 2Cl_2 = WCl_4 + 2CO_2$	$\frac{P_{CO_2}^2}{P_{CO} \cdot P_{Cl_2}^2}$	$\frac{27135}{T} - 0,72 \lg T - 12,28$
6	$WO_2 + \frac{1}{2}CCl_4 = WOCe_2 + \frac{1}{2}CO_2$	$\frac{P_{CO_2}^{1/2}}{P_{CCl_4}^{1/2}}$	$\frac{7122}{T} - 3,34 \lg T + 12,27$
7	$WO_2 + COCl_2 = WOCe_2 + CO_2$	$\frac{P_{CO_2}}{P_{COCl_2}}$	$\frac{8677}{T} - 2,27 \lg T + 8,23$
8	$WO_2 + CO + Cl_2 = WOCe_2 + CO_2$	$\frac{P_{CO_2}}{P_{CO} P_{Cl_2}}$	$\frac{14386}{T} - 3,27 \lg T + 3,85$
9	$WO_2 + CCl_4 = WOCe_2 + COCl_2$	$\frac{P_{COCl_2}}{P_{CCl_4}}$	$\frac{5568}{T} - 4,41 \lg T + 16,32$
10	$WO_2 + CCl_4 = WOCe_2 + CO + Cl_2$	$\frac{P_{CO} P_{Cl_2}}{P_{CCl_4}}$	$\frac{141}{T} - 3,41 \lg T + 20,69$
12	$WOCe_2 + CCl_4 = WCl_4 + COCl_2$	$\frac{P_{COCl_2}}{P_{CCl_4}}$	$\frac{3930}{T} + 1,46 \lg T - 3,67$
13	$WOCe_2 + CCl_4 = WCl_4 + CO + Cl_2$	$\frac{P_{CO} P_{Cl_2}}{P_{CCl_4}}$	$\frac{1779}{T} + 2,40 \lg T + 0,70$
14	$WOCe_2 + COCl_2 = WCl_4 + CO_2$	$\frac{P_{CO_2}}{P_{COCl_2}}$	$\frac{7039}{T} + 3,55 \lg T - 11,76$
15	$WOCe_2 + CO + Cl_2 = WCl_4 + CO_2$	$\frac{P_{CO_2}}{P_{CO} P_{Cl_2}}$	$\frac{12748}{T} + 2,55 \lg T - 16,14$
16	$WOCe_2 + \frac{1}{2}CCl_4 = WCl_4 + \frac{1}{2}CO_2$	$\frac{P_{CO_2}^{1/2}}{P_{CCl_4}^{1/2}}$	$\frac{5484}{T} + 2,47 \lg T - 7,72$
17	$\frac{1}{2}CCl_4 = \frac{1}{2}C + Cl_2$	$\frac{P_{Cl_2}}{P_{CCl_4}^{1/2}}$	$\frac{3250}{T} - 0,14 \lg T + 4,15$
18	$CO + Cl_2 = COCl_2$	$\frac{P_{COCl_2}}{P_{CO} P_{Cl_2}}$	$\frac{5710}{T} - \lg T - 4,374$
19	$2CO = C + CO_2$	$\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2}$	$\frac{8208}{T} - 1,00 \lg T - 5,48$
20	$CO_2 + CCl_4 = 2COCl_2$	$\frac{P_{COCl_2}^2}{P_{CO_2} P_{CCl_4}}$	$\frac{3109}{T} - 2,14 \lg T + 8,09$

2832-63

- 6 -

Из данных таблицы № 3 и фиг. 2 видно, что константы равновесия для реакций $I + U_6$ в интервале температур $400 - 1000^\circ K$ достаточно велики и можно говорить о практической необратимости этих реакций. В равновесной газовой фазе практически должен отсутствовать как CCl_4 , так и $COCl_2$. Реакции $I_7 + 2O$ в интервале температур $400 - 1000^\circ K$, а также реакция I_3 , при низких температурах, имеют равновесные составы газов с соизмеримыми содержаниями газообразных веществ обеих частей уравнения реакции.

В реакциях $I, 2, 4, 6, 7, 9, I_2, I_4, I_6$ и $2O$ общее давление газов не оказывает влияния на равновесный их состав, так как эти реакции идут без изменения объема. Для реакций $3, 10, I_3, I_7$ повышение давления понижает содержание газообразных продуктов реакции в равновесном составе газов и препятствует протеканию этих реакций. Для реакций $5, 8, I_5$ и I_8 и I_9 повышение давления наоборот способствует их протеканию.

II. Механизм хлорирования двуокиси урана четыреххлористым углеродом

В настоящей работе исследовался механизм и скорость процесса хлорирования четыреххлористым углеродом неподвижного слоя двуокиси урана. Исследовалось изменение составов твердой и газообразной фаз в ходе процесса хлорирования.

а) Состав твердых фаз

Для определения состава твердой фазы были использованы три метода анализа:

1. Химический фазовый,
2. Микрорентгенографический,
3. Рентгенографический.

Чтобы выявить наличие промежуточных соединений хлорирование двуокиси урана вели не до конца. Хлорирование осуществлялось на установке, изображенной на фиг. 18.

В качестве исходного материала в данной работе применялась двуокись урана, полученная из закиси-окиси путем восстановления ее при 900° водородом.

- 7 -

Исходная закись-окись урана имела следующий состав:

% U	- 84,6	Fe	$-1 \cdot 10^{-3}$
Ni	- не обн./чувств.		$1 \cdot 10^{-3}$
Co	- "	Mn	$-6 \cdot 10^{-4}$
Ca	- "	Mg	$-3 \cdot 10^{-4}$
Cr	$- 3 \cdot 10^{-4}$	Ni	$-1 \cdot 10^{-3}$
Be	$- 1 \cdot 10^{-5}$		
Zn	$- 1 \cdot 10^{-3}$	K	$-1 \cdot 10^{-2}$
Cu	$- 7 \cdot 10^{-3}$	Si	$-1 \cdot 10^{-3}$

Полученная из нее двуокись содержала 88,1% урана, т.е. имела почти стехиометрический состав.

В таблице 4 приведен гранулометрический состав этой двуокиси.

Таблица 4

Размер зерен UO_2 в мк	% вес.
от 40 до 30	2
" 30 до 20	21
" 20 до 10	32
" 10 до 5	32
" 5 и менее	13

На фиг. 3 показаны некоторые частицы двуокиси урана, снятые под электронным микроскопом, а на фиг. 4 - микрофотография порошка двуокиси урана.

Операции, связанные с подготовкой к исследованию гигроскопических хлоридов и оксихлоридов урана, проводились в сухой камере из органического стекла. Микрокристаллоскопическое исследование этих веществ вне камеры приводилось под тонким слоем безводного нефтяного масла. Микрокристаллоскопическое и рентгенографическое исследование и фазовый химический анализ продуктов хлорирования, полученных при 300° , показали, что они состоят из 2-х фаз: коричневых кристаллов двуокиси урана и зеленых кристаллов четыреххлорида урана.

- 8 -

Анализ продуктов, полученных при неполном хлорировании двуокиси урана при 200° , дал тот же результат.

Таким образом, процесс хлорирования двуокиси урана четыреххлористым углеродом при 300° и ниже протекает без образования промежуточных твердых фаз.

При неполном хлорировании неподвижного слоя двуокиси урана при 400° и 500° образуется трехслойная структура получающихся продуктов.

На фиг. 5 показан вертикальный разрез слоя продукта, полученного при неполном хлорировании двуокиси урана четыреххлористым углеродом (А - при 400° , Б - при 450°). Первый слой сверху (а) представляет собою четыреххлорид урана. Второй, средний, слой (б) состоит из коричневых с красноватым оттенком кристаллов (см. фиг. 6). Химическим анализом установлено, что состав этих кристаллов удовлетворительно укладывается в простейшую формулу $UOCl_3$ ^{х)}. Кристаллы $UOCl_3$ сильно гигроскопичны, хорошо растворяются в воде, ацетоне, метиловом и этиловом спирте и не растворяются в четыреххлористом углероде, бензоле. Третий, нижний, слой (в) состоит из коричневых кристаллов двуокиси урана (ж) и светлогreenных игольчатых кристаллов $UOCl_2$ (к) (см. фиг. 8).

В проведенных нами исследованиях было установлено, что $UOCl_3$ получается в качестве промежуточного продукта так же в процессе хлорирования двуокиси урана гексахлорэтаном при $450-500^{\circ}$ и в процессах хлорирования закиси-окиси урана и $UOCl_2$ четыреххлористым углеродом при $400-500^{\circ}$.

При термической обработке в вакууме или в аргоне кристаллы $UOCl_3$ разлагаются с образованием паров UCl_4 , UCl_5 кристаллов UO_2 и других оксихлоридов. На рис. 7 показана микрофотография термически обработанного не до конца $UOCl_3$ при 700° в вакууме. Помимо кристаллов $UOCl_3$ /2/ на фиг. 7 видны мелкие игольчатые кристаллы (е) коричневого цвета, негигроскопичные и медленно растворяющиеся в воде.

х) В работе (4) упоминается, что при хлорировании UO_3 жидким CCl_4 в присутствии UCl_5 наблюдалось образование $UOCl_3$, как промежуточного продукта. Однако в чистом виде этот оксихлорид не был получен.

- 9 -

Состав этих кристаллов, содержащих небольшое количество двуокиси урана (не более 1%) оказался следующим:

Таблица 5

№ про- бы	Состав игольчатых кристаллов			Атомн. отношение $U:Cl:O$
	U	Cl	O	
1	74,4	16,8	8,8	I:I,52 : I,77
	74,2	16,6	9,2	I : I,51 : I,85
2	75,2	17,2	7,6	I : I,53 : I,50

Из этих данных следует, что обнаруженные нами игольчатые кристаллы являются оксихлоридом, удовлетворительно отвечающим формуле $U_2O_3Cl_3$ или $UO_2 \cdot UOCl_3$.

Образование этого оксихлорида наблюдалось нами также и при хлорировании UO_2 четыреххлористым углеродом при $600-700^\circ$.

На фиг.8 показана фотография третьего, нижнего, слоя, полученного при хлорировании двуокиси урана при 400° .

На фиг.9 показан вид кристаллов $UOCl_2$, полученных при взаимодействии UCl_4 с UO_2 при 600° .

б) Состав газов, образующихся при хлорировании
двуокиси урана четыреххлористым углеродом

При хлорировании двуокиси урана четыреххлористым углеродом образуются газы, состоящие из CO_2 , CO , $COCl_2$, Cl_2 непро-
реагировавшего CCl_4 и продуктов его пиролиза.

Для анализа газов были собраны две установки. На фиг. 10 изображена схема установки для анализа газов, образующихся при хлорировании двуокиси урана в токе CCl_4 , а на фиг.14- для анализа газов, образующихся при хлорировании в замкнутом прост-
ранстве. Анализ осуществлялся путем последовательного избиратель-
ного поглощения газов (исключая CCl_4 , который вымораживался в ловушке при -20° смесью $NaCl$ со льдом или при -70° твердой углекислотой).

Содержание CCl_4 в газах определялось по весу сконденси-

- 10 -

рованного в ловушке (I4) конденсата за вычетом содержащихся в нем хлора и фосгена ^{x)}.

Для анализа смеси газов была принята методика, разработанная В.С.Соколовым и И.В.Будаевым.

В основу количественного определения хлора в газах был взят метод Наницеску-Пани (9) поглощением его сурьмой. Содержание фосгена определялось путем поглощения его водным раствором анилина по методу, впервые предложенному А.Клинг и Р.Шмютц (10).

Конденсат CCl_4 в ловушке (I4), состоявший из смеси CCl_4 , Cl_2 и $COCl_2$ анализировался отдельно на хлор, фосген и четыреххлористый углерод (совместно с продуктами пиролиза CCl_4). Для этого конденсат медленно испарялся при температуре 50° . Образующиеся при этом пары конденсата выносились током аргона и анализировались на Cl_2 и $COCl_2$ вышеописанными методами. Содержание CO_2 и CO в газах определялось в аппарате Орса.

I. Состав отходящих газов при хлорировании двуокиси урана в токе четыреххлористого углерода.

Для осуществления анализа газов был принят следующий порядок работы установки:

Реактор (4), после загрузки в него 30 г двуокиси урана, помещался в трубчатую печь (3) и подсоединялся к установке, как это изображено на фиг.10. После этого вся установка проверялась на герметичность.

Далее реактор через кран (7) при открытом зажиме (8) продувался аргоном, очищенным от влаги, углекислоты и кислорода, поступающим из очистительной установки (на схеме не показана). По истечении 15 минут печь (3) включалась на разогрев. При достижении температуры в печи 100° продувка аргоном прекращалась. Кран (7) закрывался. Температура печи измерялась платино-платинорადиевой термопарой (1) и регулировалась потенциометром (2). По достижении печью температуры опыта в реактор подавался из "капельницы" (5)

CCl_4 . Момент начала подачи CCl_4 принимался за начало

^{x)} При анализе газов в ловушке (I4) одновременно с CCl_4 конденсируется также и некоторая часть фосгена. Кроме того, в конденсате CCl_4 частично растворяется хлор, содержащийся в газах.

- II -

опыта. Система поглотителей и аспиратор (21) до анализа газов продувались очищенным аргоном. С целью проведения анализа, газ из реактора направлялся в систему ловушек. При этом зажим (8) закрывался, а зажимы (11, 13) и краны (16, 18 и 20) открывались.

Для облегчения прохождения анализируемого газа через ловушки а также для предупреждения повышения давления внутри реактора, приводившего к нарушению равномерности подачи CCl_4 , с помощью аспиратора в системе создавалось небольшое разрежение порядка 20-30 мм вод.ст.

Прежде всего газ поступал в ловушку (14), охлаждаемую сухим льдом (15). В этой ловушке происходила практически полная конденсация паров CCl_4 и частичная конденсация и растворение фосгена, а также и растворение части хлора. Газы, свободные от CCl_4 после ловушки (14) поступали в ловушки (17) с порошкообразной металлической сурьмой, в которых происходило полное поглощение хлора. Количество последовательно включенных ловушек (17) и количество сурьмы в них подбирались опытным путем и зависело от содержания хлора в газа и от скорости их прохождения. Далее газ поступал в промывалки (19) с 3-х процентным водным раствором анилина, в которых происходило полное поглощение фосгена. Взаимодействие фосгена с анилином протекает почти мгновенно с образованием осадка дифенилмочевины.

Наконец, газы, состоящие из смеси CO_2 , CO , и Ar , направлялись в калиброванный аспиратор (21). По окончании отбора пробы газы из реактора направлялись в вытяжную вентиляцию. Система поглотителей продувалась через кран (12) очищенным аргоном для освобождения ее от задержавшихся в ней газов: Cl_2 , COCl_2 , CO_2 и CO . При этом хлор улавливался сурьмой, фосген-анилином в промывалках, а CO_2 , CO и Ar поступали в аспиратор. После окончания продувки трехходовой кран (20) закрывался и устанавливался объем газов, собранных в аспиратор. Газы из аспиратора сразу же отбирались на анализ в аппарат Орса для определения содержания CO_2 и CO . Газы из аспиратора анализировались в аппарате Орса также и на кислород, так как в случае попадания его из воздуха данные анализа были бы неправильными. Ловушки (17) с сурьмой после продувки их сухим воздухом взвешивались на аналитических весах, а осадок дифенилмочевины отфильтро-

2832-63

- 12 -

вывался и после сушки до постоянного веса взвешивался. Результаты опытов, полученные на этой установке, сведены в таблицу 5 и представлены на фиг. II-13.

Из фиг. II-13 видно, что при хлорировании двуокиси урана в токе паров четыреххлористого углерода состав образующихся газов сильно меняется в зависимости от температуры и времени хлорирования. При 300° газы в основном состоят из фосгена. С повышением температуры до 400 и 500° содержание фосгена в газах уменьшается, а содержание CO_2 и CO сильно увеличивается. Несколько увеличивается и содержание хлора. Скорость хлорирования повышается.

Степень использования CCl_4 за одно и то же время с повышением температуры от 300 до 500° существенно растет.

При температуре 300° содержание CCl_4 в газах остается практически постоянным в течение длительного времени, а при 400 и 500° почти с самого начала хлорирования (через 10 минут) непрерывно повышается, что обусловлено уменьшением скорости хлорирования в связи с образованием и увеличением слоя четыреххлорида урана. Следует сказать, что степень использования CCl_4 зависит не только от температуры и времени хлорирования, но и от скорости тока CCl_4 , которая в этих опытах поддерживалась примерно постоянной.

2832-63

2. Состав отходящих газов при хлорировании двуокиси урана четыреххлористым углеродом в замкнутом пространстве.

На фиг. I4 представлена схема установки для определения состава газов, получающихся при хлорировании двуокиси урана четыреххлористым углеродом в замкнутом пространстве. Печь (6) предварительно была проверена на постоянство температуры по длине реакционной зоны реактора. Колебание температуры, как показала проверка, составляла не более $+ 5^\circ$.

Отдельные детали установки, за исключением аспиратора (22) и бюретки (3), соединялись между собой встык с помощью коротких отрезков хлорвиниловых трубок. Для облегчения надевания хлорвиниловых трубок внутренняя поверхность их покрывалась тонким слоем перфторированного масла. Бюретка и аспиратор присоединялись к установке с помощью резиновых вакуумных трубок.

Для предупреждения взаимодействия хлора и фосгена со ртутью в манометре (10) открытая поверхность ее, контактирующая с газо-

- 13 -

Таблица 6

Состав газа, образующихся при хлорировании двуокиси
урана в токе четыреххлористого углерода

№ опыта	Температура опыта, °C	Атмосферн. давл., мм. рт.ст. комнатная t=ра °C	К-во CCl_4 израсход. на хлорир. за время взятия пробы, мл	Время взятия пробы от начала хлориро- вания, часы, минуты	Общий объем пробы газов, н/см ³ .	Состав газов, объемн. %				
						CO ₂	CO	Cl ₂	COCl ₂	CCl ₄
1. 300	$\frac{731,1}{22^0}$		3,1	0 ⁰⁰ -0 ¹⁵	368,5	7,4	1,0	0,5	24,9	66,2
			2,7	0 ⁴⁰ -0 ⁵⁷	459,9	5,2	1,0	0,3	26,0	67,5
			3,1	1 ¹⁷ -1 ³²	624,2	1,9	0,5	0,0	24,4	73,2
2. 400	$\frac{728,3}{22^0}$		3,1	0 ⁰⁵ -0 ¹⁷	412,6	51,0	22,2	1,2	9,3	16,3
			4,5	0 ⁴⁰ -0 ⁵⁹	542,4	23,9	11,4	0,6	16,4	47,7
			4,5	1 ¹⁵ -1 ³⁶	908,7	26,1	2,3	0,8	11,6	59,2
3. 500	$\frac{735,0}{22^0}$		1,5	0 ⁰⁵ -0 ¹⁵	325,1	64,5	21,1	2,4	4,7	7,3
			2,2	0 ⁴⁰ -0 ⁵³	489,3	55,5	9,3	5,6	4,1	25,5
			2,9	1 ¹⁴ -1 ³¹	696,0	34,6	4,2	9,9	2,6	48,7

- 14 -

вой средой аппарата, покрывалась 10-15 мм слоем перфторированного масла. Опыты показали, что это масло превосходно предохраняло ртуть от хлора и фосгена.

Это обстоятельство важно еще в том отношении, что при наличии взаимодействия хлора и фосгена со рутью данные опытов по содержанию хлора и фосгена были бы заниженными.

Чтобы исключить взаимодействие вакуумной смазки кранов с хлором и фосгеном, средняя часть кранов (5, 9, II, I3, I7) покрывалась перфторированной вакуумной смазкой. Концы этих кранов смазывались рамзаевской смазкой. При смазывании кранов одной перфторированной смазкой не всегда удавалось получить надлежащий вакуум. После сборки установка проверялась на герметичность и реактор (7) продувался аргоном, очищенным от влаги и углекислоты.

Продувка реактора осуществлялась путем последовательного трехкратного откачивания и заполнения его аргоном. После продувки реактора при непрерывном откачивании из него газов включалась на разогрев электропечь (6). Температура печи измерялась платиноплатинорадиевой термопарой (I) и регулировалась потенциометром (2).

При достижении печью температуры опыта краны (5, 9, II и 23) закрывались. Свободное пространство между кранами (II), (I3) и (23) заполнялось аргоном. В бюретку (3) заливался четыреххлористый углерод, который тотчас же (во избежание разъединения смазки на кране (4) из бюретки дозировался в вакуумное пространство между кранами (4) и (5), объем которого был рассчитан таким образом, чтобы полностью вместить все количество CCl_4 , которое должно быть задано для опыта.

Наличие "карманов" (8) связано с тем, чтобы облегчить операцию заливки CCl_4 в нагретое пространство реактора ^{х)}.

После окончания заливки CCl_4 , попавший в "карманы" (8), испарялся путем нагревания его до кипения спиртовкой, что требовало 5-15 минут. Момент подачи четыреххлористого углерода в реактор принимался за начало опыта.

х) При поступлении CCl_4 в реактор, он не сразу весь вступал в реакцию. Часть CCl_4 , не успевшая прореагировать, конденсировалась на холодных концах трубок, что, при отсутствии "карманов" (8), приводило к контакту CCl_4 со смазкой кранов (5) и (II) и к нарушению их герметичности.

2832-63

- 15 -

Замер давления в реакторе осуществлялся с помощью U-образного ртутного манометра (10).

Отбор пробы газов на анализ осуществлялся следующим образом:

Сначала в ловушке (14) создавался вакуум, после чего она охлаждалась путем погружения в стакан (15), теплоизолированный ватой (16) и заполненным сухим льдом или холодильной смесью льда с хлористым натрием. Затем отключался вакуумный насос от ловушки (14) и тут же на мгновение открывался кран (11). В это время газ, проходя через кран (11) и капилляр (12), устремлялся в ловушку (14). По истечении 3-5 мин., газ, оставшийся в ловушке (14) после конденсации паров CCl_4 выдувался в аспиратор (22) очищенным аргонном.

При этом газ проходил через ловушки (18) с порошкообразной сурьмой и промывалки (20) с 3-х процентным раствором анилина в воде.

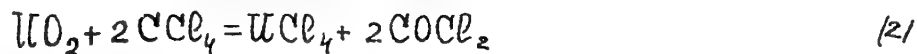
В этих опытах давление в реакторе по истечении одночасовой выдержки (до отбора проб газов на анализ) колебалось от 770 до 970 мм рт.ст. Далее давление в реакторе повышалось на 20-60 мм рт.ст.

Результаты этих опытов помещены в таблицу 7 и на фиг.15-17.

3. Обсуждение результатов

На основании проведенной работы установлено, что хлорирование двуокиси урана четыреххлористым углеродом протекает по следующим реакциям:

а) При 300° хлорирование идет главным образом по реакции:

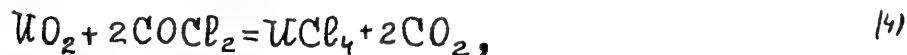


Параллельная реакция:



протекает с очень малой скоростью.

Образующийся по реакции (2) фосген взаимодействует с двуокисью урана по реакции:



имеющей меньшую скорость, чем реакции (2), поэтому при хлорировании в замкнутом пространстве фосген накапливается в газах.

2832-63

- 16 -

Таблица 7

Состав газов, образующихся при хлорировании двуокиси урана
четырёххлористым углеродом и замкнутом пространстве

№ опыта	Температура опыта, °C	Навеска дву- окиси урана, г	Кол-во CCl_4 мл.	Атмосферное давление, мм рт.ст.	Комнатн. т-ра °C	Время взятия пробы, часы, мину- ты, от начала опы- та	Общий объем про- бы газов н/см ³	Состав газов, объемн. %				
								CO_2	CO	Cl_2	$COCl_2$	CCl_4
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
	300	18,5	2,3	$\frac{743,1}{17}$	0 ²⁰	116,2	2,9	1,9	1,4	29,5	64,3	
					1 ⁰⁰	115,8	10,6	1,0	1,5	63,2	23,7	
	300	20	2,4	$\frac{744,2}{15}$	4 ⁵⁰	58,4	40,9	2,6	13,3	36,0	7,2	
					7 ⁰⁰	30,5	56,1	3,9	11,8	23,6	4,6	
					10 ⁰⁰	36,6	66,1	4,9	4,4	20,2	4,4	
	400	15,0	1,8	$\frac{740}{16}$	0 ⁵	92,8	4,4	3,1	0,6	31,9	6,0	
					0 ¹⁵	38,1	15,0	13,9	1,3	43,0	26,8	
	400	14,9	1,8	$\frac{749}{16}$	0 ⁵⁵	65,5	38,3	21,4	4,1	26,1	10,1	
	400	15,1	1,3	$\frac{748,6}{24}$	2 ⁴⁵	39,4	54,1	33,2	5,1	4,6	3,0	
	400	11,2	1,2	$\frac{746}{22}$	4 ³⁰	31,8	53,7	40,0	4,0	0,0	1,3	
					1 ⁰⁰	61,1	34,4	33,2	2,5	28,3	1,6	
	400	17,3	1,9	$\frac{747}{22}$	2 ⁰⁰	45,1	47,2	43,2	2,5	5,3	1,8	
					3 ⁰⁰	37,7	52,5	43,8	2,1	0,0	1,6	
					4 ¹⁰	33,0	53,0	44,3	1,8	0,0	0,9	

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
					1^{15}	60,5	32,4	25,0	7,4	29,4	5,8
400	13,2	1,7	$\frac{723,5}{18}$		2^{15}	41,7	46,9	38,0	3,1	10,1	1,9
					6^{00}	40,4	54,8	41,2	2,0	0,0	2,0
400	13,2	1,7	$\frac{757,0}{19}$		6^{30}	32,8	59,6	36,9	1,9	0,0	1,6
					7^{00}	55,8	51,4	46,2	2,0	0,0	0,4
400	20,02	2,2	$\frac{753,2}{20}$		8^{40}	51,6	54,2	43,1	2,5	0,0	0,2
					10^{00}	44,2	56,0	41,5	2,3	0,0	0,2
400	15,5	1,9	$\frac{745,0}{18}$		0^{40}	64,3	33,3	16,2	3,9	43,7	2,9
					1^{05}	38,4	43,0	41,3	6,3	4,0	5,5
					1^{00}	34,5	50,1	42,3	3,5	0,6	3,5
500	13,5	1,5	$\frac{745,4}{16}$		4^{50}	28,8	50,7	42,7	3,5	0,0	3,1
					5^{50}	24,9	54,7	38,1	4,0	"-	3,2
					8^{00}	20,5	57,6	36,1	4,9	"-	1,4
					10^{55}	17,0	58,8	38,2	1,8	"-	1,2
					11^{20}	15,4	58,4	39,0	2,0	"-	0,6
500	13,5	1,5	$\frac{748,6}{20}$		3^{30}	50,8	59,0	39,2	1,2	"-	0,6

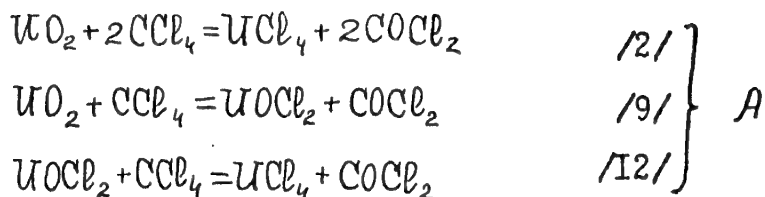
Примечание:

Объем реактора (7) в опытах № 8,9 равнялся - 650 мл, в опытах № 6, 11 и 12 - 750 мл, в опытах № 4,5 и 14 - 850 мл и в опытах № 10, 13, 15 и 16 - 950 мл.

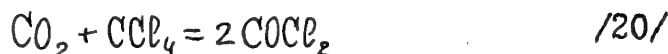
- 18 -

Образование CO_2 связано в основном именно с реакцией (4). Образование CO обусловлено главным образом диссоциацией фосгена, которая при этой температуре имеет степень порядка 5% (II). Значительное содержание хлора (до 13%) в газах при хлорировании в замкнутом пространстве при низком содержании CO (2,5%) объясняется главным образом пиролизом CCl_4 .

б) Реакции хлорирования двуокиси урана при 400 и 500° значительно отличаются от реакций при 300°, так как при этих температурах наблюдается образование двух промежуточных оксихлоридов UOCl_2 , UOCl_3 , которые при 300° не обнаруживаются. Как и при 300° хлорирование вначале идет также с образованием фосгена по реакциям группы А:

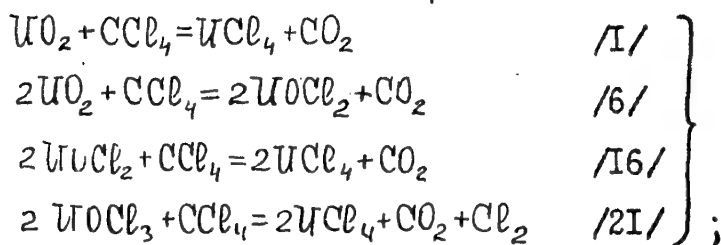


Образование фосгена по реакции:

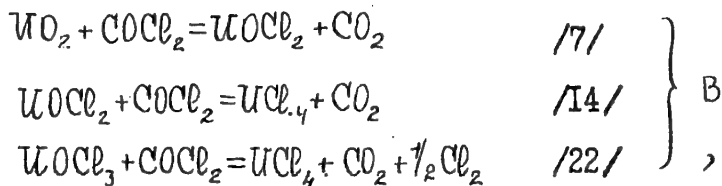


отмечаемой в работе (I2), никакого значения в процессе хлорирования не имеет. Проведенная нами опытная проверка показала, что взаимодействие CO_2 с CCl_4 при 500° идет с очень малой скоростью: через 1½ часа были обнаружены лишь следы фосгена.

CO_2 образуется по реакциям с CCl_4 (группа Б)



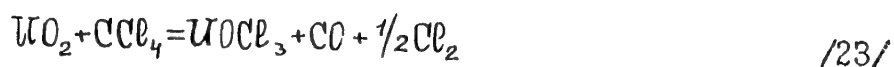
либо по реакциям с фосгеном (или с CO и Cl_2) в последующие стадии (группа В);



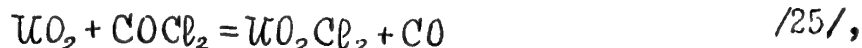
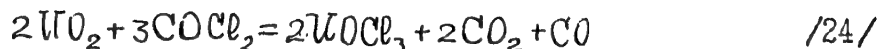
- 19 -

которые в начальный период играют второстепенную роль. В дальнейшем при понижении содержания CCl_4 реакции группы приобретают большое значение. Поэтому в опытах по хлорированию двуокиси урана в токе CCl_4 , при недостатке его, при 400 и 500° количество фосгена в отходящих газах сравнительно небольшое, а количество углекислоты — большое. Реакция группы Б являются суммарными реакций группы А и В.

В газах обнаруживается высокое содержание СО (40-45% при 400 -500°) значительно превышающее содержание хлора (5-8%). СО получается, по-видимому, по реакциям, связанным с образованием оксихлоридов, главным образом по реакции (23):



и в меньшей степени по реакциям:



а также в результате диссоциации фосгена.

Хлор образуется по реакциям пиролиза CCl_4 и диссоциации фосгена, а также по реакциям хлорирования оксихлоридов (13, 21, 22). Причем хлор, содержание которого в газах сравнительно небольшое, расходуется на образование UCl_5 и очевидно UO_2Cl_2 по реакциям:



В образовании оксихлорида $UOCl_2$, кроме реакции (2, 6, 7, 9, 12), значительную роль играет реакция: $UO_2 + UCl_4 = 2 UOCl_2$ (11) что было показано в работе (4) и подтверждено нами путем нагревания смеси UO_2 и UCl_4 при 400-600° реакция протекает до конца в течение нескольких минут.

III. Скорость хлорирования двуокиси урана в неподвижном слое

Скорость хлорирования двуокиси урана в неподвижном слое четыреххлористым углеродом определялась двумя методами:

1) Методом периодического замера толщин слоев UO_2 , превращенной в UCl_4 и $UOCl_2$.

2) Методом фазового химического анализа частично прохлорированной двуокиси урана.

Исследование проводилось на установке, изображенной на фиг. I8.

Навеска двуокиси урана равная 8,5 г загружалась в реактор (5) в "карман" (I3) слоем толщиной 50 мм (насыпной вес UO_2 - 2,50 г/см³).

После продувки реактора очищенным аргоном, печь (4) нагревалась до заданной температуры. Затем в реактор из "капельницы" с постоянной скоростью подавался CCl_4 . Постоянная скорость CCl_4 поддерживалась благодаря постоянству уровня CCl_4 в капельнице (9), для чего из бюретки (8) поступало CCl_4 в капельницу (9) несколько больше, чем его уходило из нее в реактор, при этом избыток CCl_4 стекал в мирный цилиндр (I0).

Скорость тока CCl_4 равнялась $8,8 \pm 0,8$ г/час при давлении в реакторе паров CCl_4 порядка I атм. Непрореагировавший конденсировался в ловушке (I2).

Получающиеся при хлорировании газы проходили через ватный фильтр (II) и направлялись в вентиляцию. Температура печи измерялась с помощью платино-платинорадиевой термопары (I) и регулировалась потенциометром (3).

Визуальный замер толщины слоя прохлорированной UO_2 осуществлялся через щель (2), с помощью шкалы (I4) с точностью $\pm 0,2-0,3$ мм.

В опытах, приведенных на этой установке, исследовались:

- I) Изменение фазового состава твердых продуктов со временем при хлорировании неподвижного слоя UO_2 при 400 и 500° ,
- 2) Влияние температуры на степень хлорирования двуокиси урана.

Под степенью хлорирования подразумевается количество хлора, вступившего в реакцию с двуокисью урана с образованием того или другого соединения, в % от всего количества хлора, необходимого для полного превращения двуокиси в UCl_4 .

Результаты проведенных опытов помещены в таблицах 8-I0 и представлены на фиг. I9-20.

На оси ординат фиг. I9 и 20 процент означает количество урана, вступившего в то или другое соединение по отношению к всему урану, содержащемуся в навеске двуокиси урана, принятому за 100%.

I) Влияние температуры на ход хлорирования неподвижного слоя двуокиси урана четыреххлористым углеродом.

Таблица 8

Изменение фазового состава твердых продуктов, образующихся при хлорировании двуокиси урана четыреххлористым углеродом при 400° и 500°

Длительность хлорирования, часы	Процент урана, находящегося в виде соединений							
	Температура 400°С				Температура 500°С			
	USe ₄ + возгоны хлоридов	UOSe ₃	UOSe ₂	возгоны хлоридов	USe ₄ возгоны хлоридов	UOSe ₃	UOSe ₂	возгоны хлоридов
I/2	3,7	0,0	7,4	не опр.	14,8	I,0	0,6	не опр.
I	5,8 7,5	0,0	10,5	"	20,0	не оп.	не оп.	"
2	10,2 13,5	0,0	12,8	"	25,8	I,0	0,7	"
2 I/2	23,4	2,3	не оп.	"	не оп.	не оп.	не оп.	"
3	27,4	3,5	"	"	30,0	I,2	"	"
4	32,1	3,6	12,9	0,1	34,6	I,2	0,5	2,6
5	36,3	4,1	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.
6	39,8	4,8	"	"	42,0	I,6	"	"
7	не опр.	не опр.	11,7	"	не опр.	не опр.	0,9	"
8	44,9	6,0	не опр.	"	46,2	2,0	не опр.	"
10	48,5	7,0	8,1	0,3	51,6	2,0	I,3	5,0
12	52,1	7,1	не опр.	не опр.	54,4	2,4	не опр.	не опр.
14	54,7	7,5	7,9	0,4	57,8	2,4	I,75	8,5
29	78,0	7,0	3,0	0,8	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.

2832-63

Таблица 9

Степень хлорирования неподвижного слоя двуокиси урана четыреххлористым углеродом в зависимости от температуры и времени

Время хлорирования, часы	Количество хлора, вступившего в реакцию, г					Степень хлорирования, в %				
	Температура хлорирования, °C					Температура хлорирования, °C				
	100	200	300	400	500	100	200	300	400	500
1/2	не опр.	не опр.	не опр.	0,332	0,713	-	-	-	7,4	16,0
1,0	"	0,009	0,27	0,535	не опр.	-	0,2	6,0	12,0	21,0
2	"	не опр.	не опр.	0,820	1,21	-	-	-	18,3	27,1
2 1/2	"	"	"	1,43	не опр.	-	-	-	32,0	-
3	"	0,036	0,738	1,64		-	0,8	16,4	36,7	
4	"	не опр.	не опр.	1,855	1,407	-	-	-	41,5	36,0
5	"	"	"	2,05	не опр.	-	-	-	45,9	-
6	"	0,05	1,35	2,22	1,96	-	1,2	30,0	49,7	43,9
8	"	"	"	не опр.	2,17	-	-	-	-	48,5
9 1/2	"	0,148	1,32	не опр.	не опр.	-	3,3	33,7	-	-
10	"	не опр.	не опр.	2,60	2,46	-	-	-	58,2	54,1
12	"	"	"	не опр.	2,56	-	-	-	-	57,3
14	0,0025	0,247	1,926	2,89	2,72	0,05	5,5	42,8	64,7	60,9

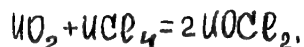
- 23 -

Таблица 10

Толщина слоя двуокиси урана, превращенной в UO_2 и UO_2Cl_2 в мм при хлорировании ее четыреххлористым углеродом

Время от начала хлор., часы	Температура 400°		Температура 500°	
	Толщина слоя UO_2		превращенного в	
	UO_2 , возгоны, мм	UO_2Cl_2 , мм	UO_2 + возгоны, мм	UO_2Cl_2 мм
1/2	нет границы	0,0	7,4	0,5
1	"	0,0	10,0	-
2	"	0,0	13,0	0,5
2 1/2	11,7	1,2	-	-
3	13,7	1,8	15,0	0,6
4	16,0	1,8	17,3	0,6
5	18,2	2,0	-	-
6	19,9	2,4	21,0	0,9
8	22,5	3,0	23,1	1,0
10	24,3	3,5	25,8	1,0
12	26,0	3,6	27,2	1,2
14	27,4	3,8	28,9	1,2

На фиг.19 видно, что при неполном хлорировании двуокиси урана при 400° наряду с UO_2 (кривая 1) образуется значительное количество промежуточных оксихлоридов урана - UO_2Cl_2 (кривая 3) и UO_2Cl_3 (кривая 2). Возгонов UO_2 (кривая 4) образуется сравнительно мало. Следует отметить, что с самого начала опыта хлорирование наблюдается на большой глубине слоя двуокиси урана (30-40 мм и более). Вогнутость на кривой 1 связана, главным образом, с усилением интенсивности течения побочной реакции:



Другие реакции, в результате которых также может получаться

UO_2Cl_2 (см. стр. 22-23), в этот период имеют второстепенное значение. Слой же UO_2Cl_3 , появляется лишь через 2½ - 4 часа после начала хлорирования.

- 24 -

При хлорировании двуокиси урана при 500° (см. фиг. 20) промежуточных оксихлоридов ($UOCl_2$ - кривая 3 и $UOCl_3$ - кривая 2) образуется значительно меньше, чем при 400° , и их количество с течением времени хлорирования мало изменяется. Это объясняется тем, что хлорирование UO_2 при 500° протекает в диффузионной области и сосредоточено в узком реакционном слое (порядка 2-4 мм). Наблюдается усиление парообразования UCl_4 и образование UCl_5 , в результате чего образуется значительное количество возгонов этих хлоридов (кривая 4).

Присутствие UO_2Cl_2 в качестве промежуточного соединения ни в одном опыте в продуктах процесса хлорирования UO_2 четыреххлористым углеродом не было обнаружено, хотя его образование при $300-500^{\circ}$, как установлено нами и другими исследователями (4), идет по реакции: $UO_2 + Cl_2 = UO_2Cl_2$ при давлении хлора порядка 1 атм.

На фиг. 21 видно, что степень хлорирования неподвижного слоя двуокиси урана четыреххлористым углеродом с повышением температуры от 100 до 400° растет, а при дальнейшем повышении от 400 до 500 - падает. Судя по виду кривых, процесс хлорирования UO_2 при 200° и ниже находится в кинетической области.

При 300° в начале процесса степень хлорирования растет со временем почти прямолинейно. В этот период процесс хлорирования UO_2 находится в кинетической области.

С увеличением толщины слоя образующегося UCl_4 процесс постепенно с течением времени замедляется, переходя в диффузионную область.

На кривой, соответствующей температуре хлорирования 400° , имеется вогнутость, которая, как уже сообщалось ранее обусловлена усилением интенсивности побочной реакции между двуокисью урана и четыреххлоридом урана с образованием $UOCl_2$ в начальном периоде процесса хлорирования. В этот период процесс хлорирования UO_2 находится в кинетической области. По истечении 2½-3-х часов, после того как образуется некоторый слой UCl_4 , процесс хлорирования UO_2 переходит в диффузионную область.

При 500° (см. фиг. 20) процесс хлорирования почти с самого начала опыта протекает в диффузионной области. Степень хлорирования при 500° в начале процесса несколько больше, чем при 400° ,

- 25 -

затем после 3-х часов, наоборот, становится ниже. Это, по-видимому, связано с большей скоростью хлорирования $UOCl_2$ по сравнению с UO_2 , который при 400° в начальный период хлорирования образуется в большом количестве. Кроме того, при 500° процесс хлорирования протекает вблизи температуры плавления UCl_4 ; вследствие этого в зоне реакции, которая является экзотермической, наблюдается спекание продуктов процесса, которые образуют плотный слой, мало проницаемый для паров CCl_4 и газов, образующихся при хлорировании.

В таблице IО и на фиг. 22 показана скорость продвижения нижней границы слоя $UOCl_4$ при хлорировании двуокиси урана при 400 и 500° . Как видим при 500° скорость продвижения этой границы несколько больше, чем при 400° . График фиг. 22 позволяет определить время необходимое для полного хлорирования слоя двуокиси урана определенной толщины (l). В таблице IО приведены данные также и о скорости продвижения границы слоя $UOCl_3$.

IV. Исследование составов твердых и газообразных продуктов, получающихся в процессе хлорирования двуокиси плутония четыреххлористым углеродом при 700°

I) Состав твердых продуктов процесса

Исследование реакций хлорирования двуокиси плутония четыреххлористым углеродом проводилось при 700° . Эта температура была нами выбрана на основании предварительных опытов, показавших, что при $700^\circ C$ реакция хлорирования протекает с достаточно большой скоростью. При температуре же 600° она идет уже с недостаточной скоростью.

Конечным продуктом хлорирования двуокиси плутония четыреххлористым углеродом является трихлорид плутония (5).

Для выявления промежуточных твердых продуктов, нами было проведено неполное хлорирование PuO_2 четыреххлористым углеродом. Для исследования была взята двуокись плутония, полученная прокаливанием при 800° оксалата плутония и содержащая 88,19% плутония, т.е. почти стехиометрического состава. Хлорирование и анализ получающихся при хлорировании газов производились на установке, изображенной на фиг. IО.

2832-63

- 26 -

Для удобства взятия на исследование твердого продукта после опыта, хлорирование PuO_2 вели в кварцевом стаканчике, в который помещался 1 г двуокиси.

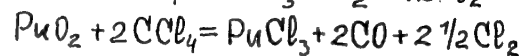
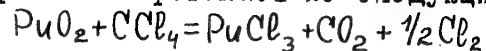
На фиг. 23 показана фотография сечения слоя продукта полученного при хлорировании двуокиси плутония четыреххлористым углеродом при 700° .

Верхний слой продукта хлорирования состоит из зеленых (на фотографии темных) игольчатых кристаллов (М) трихлорида плутония, а нижний слой - из более светлых частиц (Н) двуокиси плутония. Граница разделяющая эти два слоя имеет размытый характер. Микроскопическое и рентгенографическое исследования образца этого продукта, взятого из пограничной области слоев обнаружили присутствие только двух фаз: PuO_2 и $PuCl_3$.

2) Состав отходящих газов

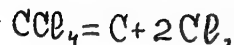
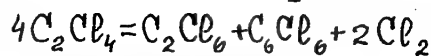
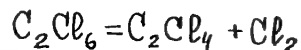
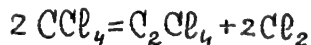
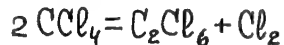
Анализ отходящих газов производили тем же методом, что и в опытах по изучению состава газов при хлорировании двуокиси урана. Результаты этих опытов сведены в таблицу II.

Как видно из таблицы II, образующиеся при хлорировании газы в основном состоят из хлора, углекислоты и окиси углерода. Количество фосгена в газах весьма небольшое (менее 1%), что объясняется высокой температурой процесса хлорирования, при которой фосген разлагается на хлор и окись углерода. Результаты опытов показывают, что хлорирование двуокиси плутония четыреххлористым углеродом при 700° протекает по следующим двум главным реакциям:



Реакция: $PuO_2 + 2 CCl_4 = PuCl_3 + 2 COCl_2 + \frac{1}{2} Cl_2$ играет незначительную роль.

Опытным путем нами было установлено, что двуокись плутония в отличие от двуокиси урана, при 700° не взаимодействует с фосгеном. Кроме указанных реакций при хлорировании PuO_2 четыреххлористым углеродом протекает еще ряд побочных связанных с пиролизом CCl_4 .



2832-63

- 27 -

Эти реакции, как это следует из данных Вейзера (I3) и Коршак (I4), а также из опытов В.С.Соколова, при 700° играют уже большую роль. О наличии реакций разложения CCl_4 до углерода и хлора свидетельствуют как данные термодинамического расчета, так и данные наших опытов: на стенках реактора и на поверхности трихлорида плутония оседает сажа. Однако, скорость реакции пиролиза CCl_4 до углерода при 700° еще незначительна и количество сажи невелико.

Таблица II

Состав газов, получающихся в процессе хлорирования двуокиси плутония четыреххлористым углеродом при 700°

№ опыта	Атмосферное давление мм рт.ст.	Комнатная т-ра, $^{\circ}C$	Навеска PuO_2 , г.	Расход CCl_4 , мл/час	Время взятия пробы, от начала опыта, часы, минуты	Общий объем пробы газов, л/см ³	Состав газа в объемн. %			
							CO_2	CO	Cl_2	$COCl_2$
I	746	20,5	25,0	6,0	$0^{00}-0^{15}$	454,2	44,7	14,5	40,4	0,4
					$0^{15}-0^{25}$	470,5	41,7	14,2	43,7	0,4
					$1^{10}-1^{25}$	395,4	37,8	20,9	40,5	0,8
2	750	20,0	6,0	7,0	$0^{00}-0^{40}$	626,5	37,7	4,0	58,1	0,2
					$0^{40}-1^{20}$	381,3	7,8	4,3	87,0	0,9

В ы в о д ы

I. Проведен термодинамический анализ важнейших реакций хлорирования двуокиси урана четыреххлористым углеродом, показавший, что все реакции (I + I6 см. стр. 2) хлорирования двуокиси урана и промежуточных продуктов в интервале температур $400-800^{\circ}K$ практически необратимы. Реакции I7-20 (реакции диссоциации фосгена, разложения CCl_4 и др.) в интервале $400-1000^{\circ}K$ имеют

- 28 -

равновесные составы газов с соизмеримым содержанием газообразных веществ обеих частей уравнения реакции.

2. Определен фазовый состав твердых продуктов и его изменение со временем при неполном хлорировании неподвижного слоя двуокиси урана четыреххлористым углеродом при 200-500°. Установлено, что при 200 и 300° твердые продукты процесса состоят из USe_4 и UO_2 , а при 400 и 500° - из USe_4 и UO_2 и двух промежуточных оксихлоридов: $UOSe_2$ и $UOSe_3$.

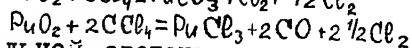
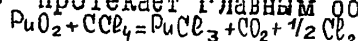
3. Впервые обнаружен как промежуточный продукт при хлорировании двуокиси урана газообразным CCl_4 и получен в чистом виде треххлористый оксихлорид урана - $UOSe_3$, представляющий собой коричневые с красноватым оттенком кристаллы, получающиеся в процессе хлорирования двуокиси урана четыреххлористым углеродом при 400-500°. $UOSe_3$ получается также при хлорировании двуокиси урана гексахлорэтаном при 450-500° и при хлорировании окиси-закиси урана и $UOSe_2$ четыреххлористым углеродом при 400-500°. Кристаллы $UOSe_3$, сильно гигроскопичны, но несколько менее, чем кристаллы USe_4 , хорошо растворяются в воде, ацетоне, метиловом и этиловом спирте; не растворяются в четыреххлористом углероде и бензоле.

4. Изучен состав газов, получающихся при хлорировании неподвижного слоя двуокиси урана в токе четыреххлористого углерода и в замкнутом пространстве, и изменение состава газов в ходе процесса хлорирования при температурах 300°, 400° и 500°.

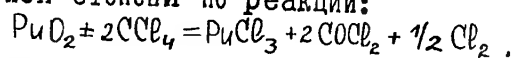
5. На основании анализов состава газов и твердых продуктов, получающихся при хлорировании двуокиси урана четыреххлористым углеродом, установлен механизм этого процесса и система химических реакций, протекающих при этом (см. стр. 19-24).

6. Изучены составы твердых продуктов и газов, получающихся при хлорировании двуокиси плутония четыреххлористым углеродом при 700° и установлено, что твердые продукты, образующиеся при неполном хлорировании двуокиси плутония состоят только из $PuSe_3$ и PuO_2 .

Процесс хлорирования двуокиси плутония четыреххлористым углеродом при 700° протекает главным образом по реакциям:



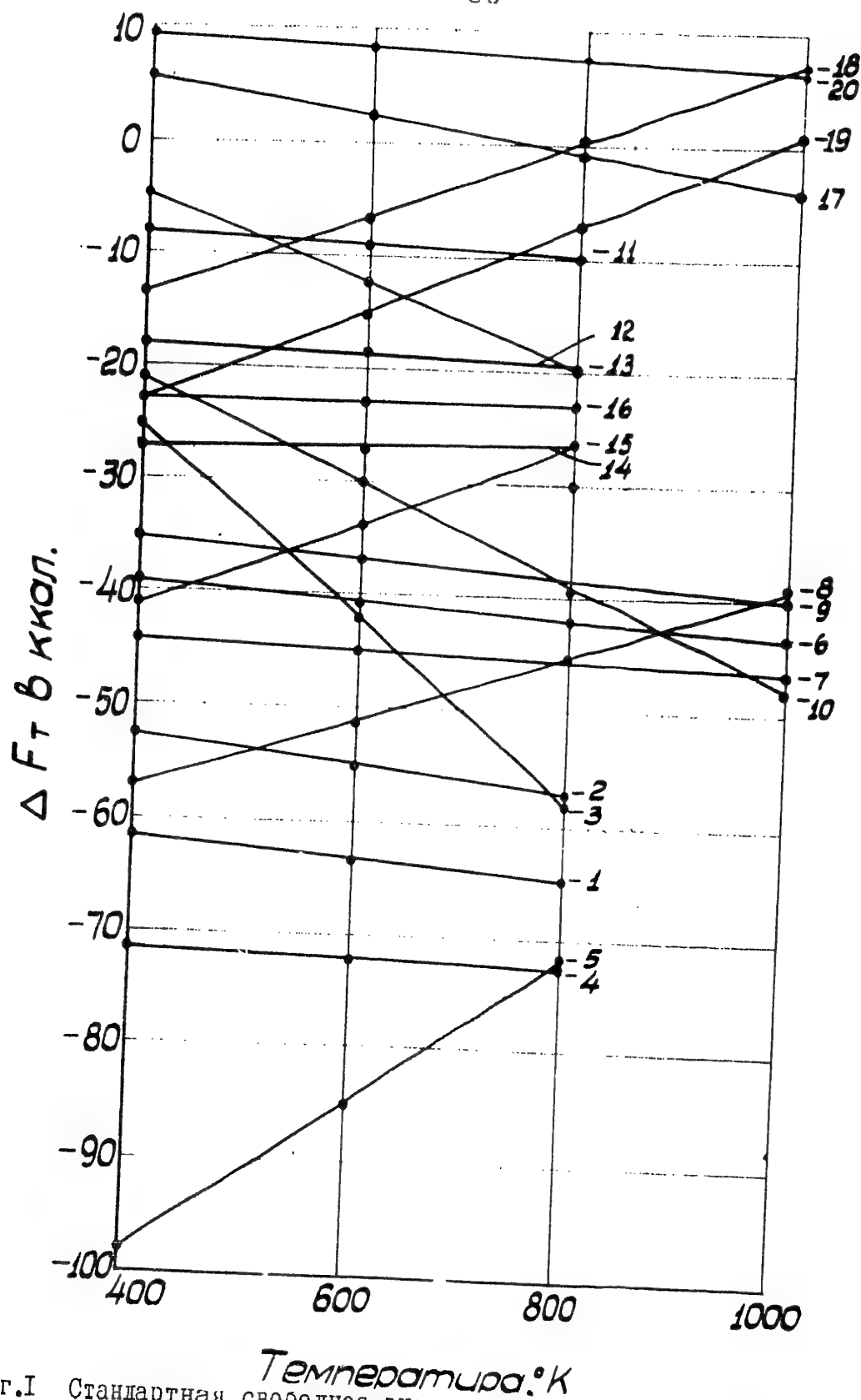
и в незначительной степени по реакции:



1. Quanten H., Compt.Rend., 1888, 106, 1074.
2. Colani A. "Ann.Chim. et Phys.", 1907, /8/,12, 66-80.
3. Camboulives P. "Compt.Rend" 1910, 150, 175-221.
4. Katz I.I. and Rabinowitch E. "The Chemistry of Uranium".
5. Abraham B.M., Brody B.B., Davidson N.R., Hagemann F., Karle J.,
Katz I.I., Wolf M. "The Transuranium Elements Plutonium
Project Rec.Div. 1949, IV, vol. 14B, P.I,745.
6. Richardson T.D., Jeffes I.H.E. "J. of iron. and St.Inst.",
1947, 163, 4, 417.
7. Есин О.А., Гельд П.В. "Физическая химия пирометаллургических про-
цессов", 1950, ч.I, 108
8. Kellog "Transaction of Am.Inst.Min. and Metal Eng." 1950,
188, 870.
9. Соболевский и Якубович, "Синтезы отравляющих веществ" Оборон-
гиз, 1939, 8Д.
10. Kling, Schmütz "Compt.Rend" 1918, 166, 173, 1919, 168, 891.
11. Atkinson K.H., Heycock C.T., Pope W.I. "J.Chem.Soc." 1920,
117, 1410.
12. Fieldner, Katz, Kinney, Longfellow, "J.Franklin Inst."
1920, 190, 543.
13. Weizer, Wightman "J.Phys.Ch." 1919, 23, 415.
14. Коршак В.В., Стrepихеев Ю.А., Верлатова А.Ф. "Журнал общей
химии" № 9, 1626 (1947).

2832-63

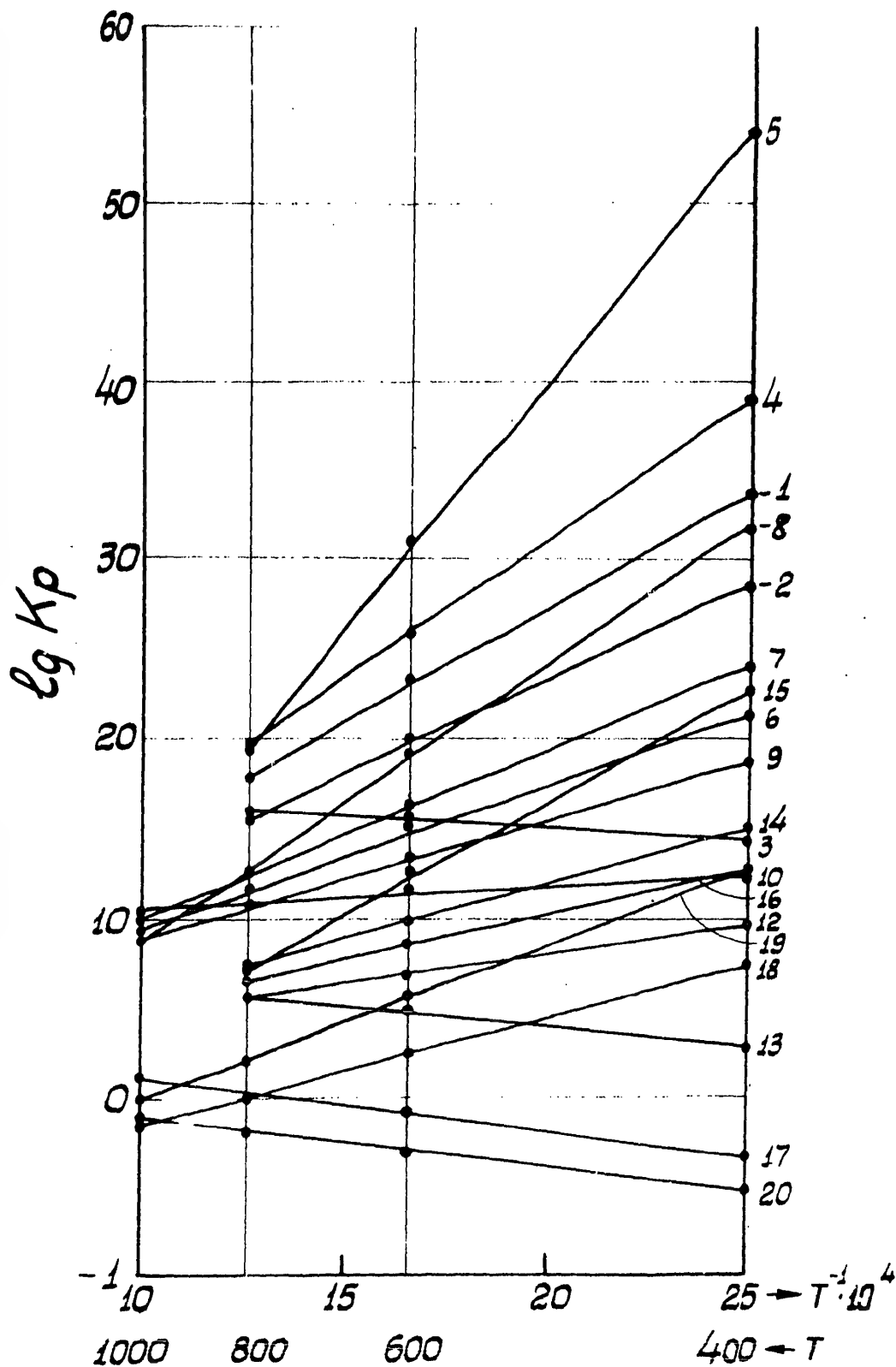
-50-



Фиг. I Стандартная свободная энергия некоторых реакций процесса хлорирования двуокиси урана в зависимости от температуры

2832-63

-31-



Фиг.2 Зависимость логарифма константы равновесия некоторых реакций процесса хлорирования двуокиси урана от обратного значения абсолютной температуры



× 4000

× 4000

× 7000

Фиг.3 Вид некоторых частиц двуокиси урана, снятых под электронным микроскопом



Фиг.4 Микрофотография порошка двуокиси урана х 112,5



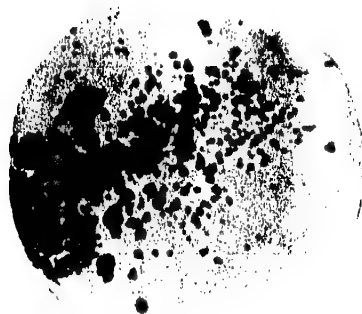
А

Б

Фиг.5 Разрез слоя продукта, полученного при неполном хлорировании двуокиси урана четырёххлористым углеродом

А - при 400°, Б - при 450°

$\alpha - UCl_4$, $\delta - UOCl_2$, $\epsilon - UO_2 + UOCl_2$ х 20



Фиг.6 Кристаллы UO_2Cl_3 (второй слой), полученные при хлорировании двуокиси урана четыреххлористым углеродом при 400° х 75



Фиг.7 г- Кристаллы UO_2Cl_3 после их термической обработки при 700° в вакууме

e - кристаллы $U_2O_3Cl_3$ х 25

2832-63

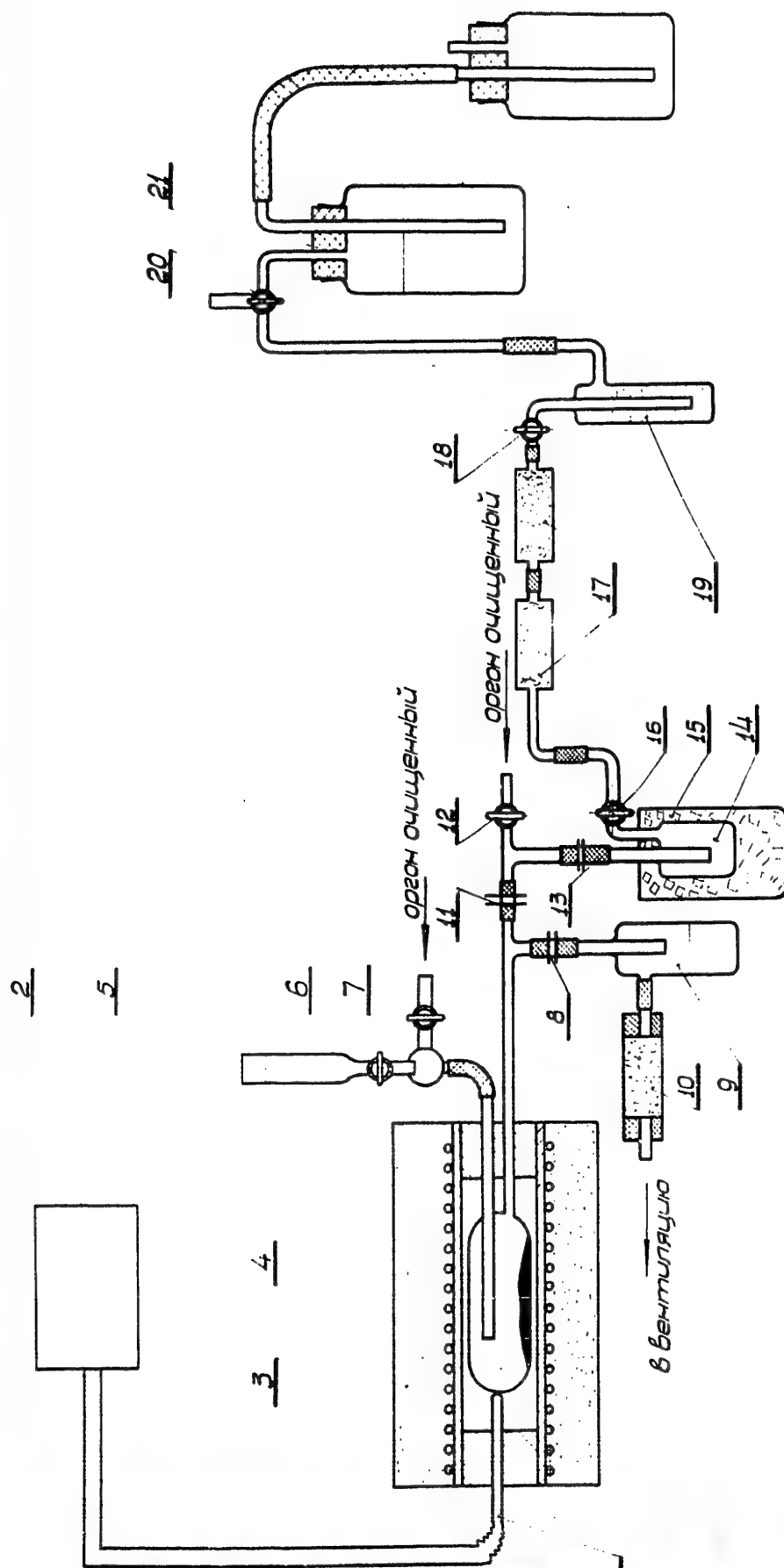


Фиг. 8 Фотография третьего нижнего слоя, полученного при хлорировании двуокиси урана четыреххлористым углеродом при 400°

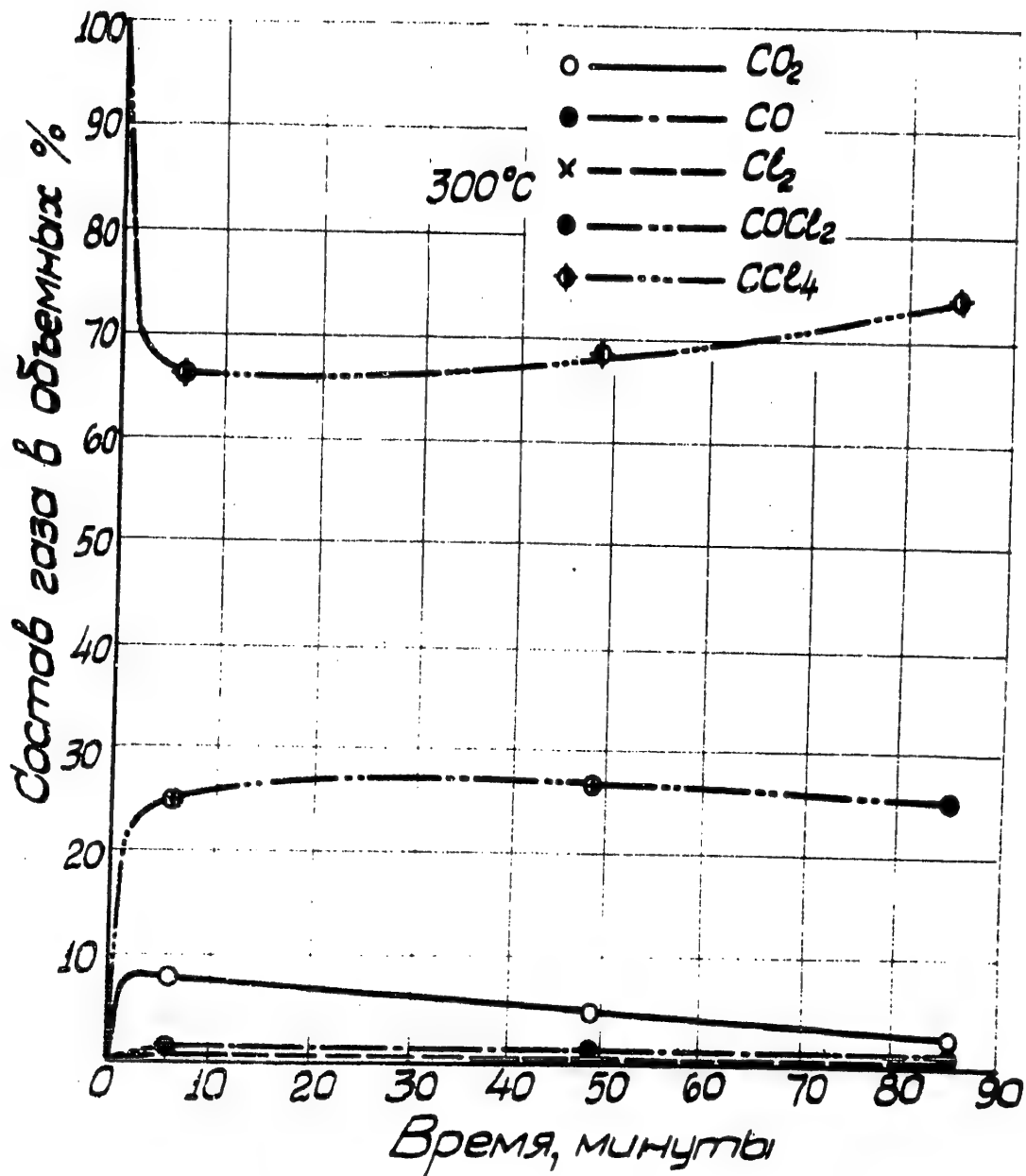
ж - UO_2 , к - $UOCl_2$ х 660



Фиг. 9 Вид кристаллов $UOCl_2$, полученных при взаимодействии UCl_4 с UO_2 при 600° х 75

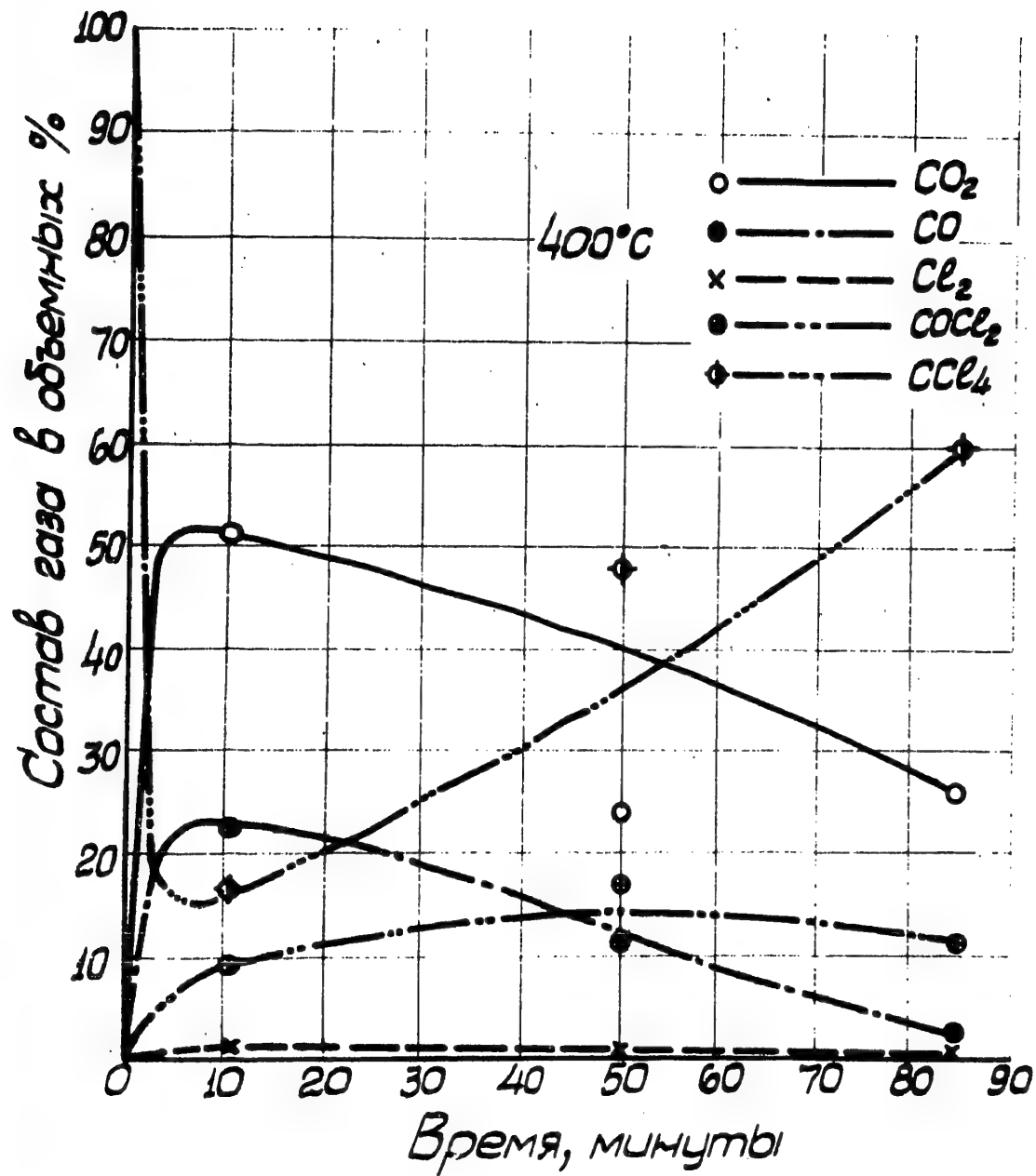


Фиг.10 Схема установки для изучения состава отходящих газов, по-лучающихся при хлорировании двуокиси урана в токе четырех-хлористого углерода

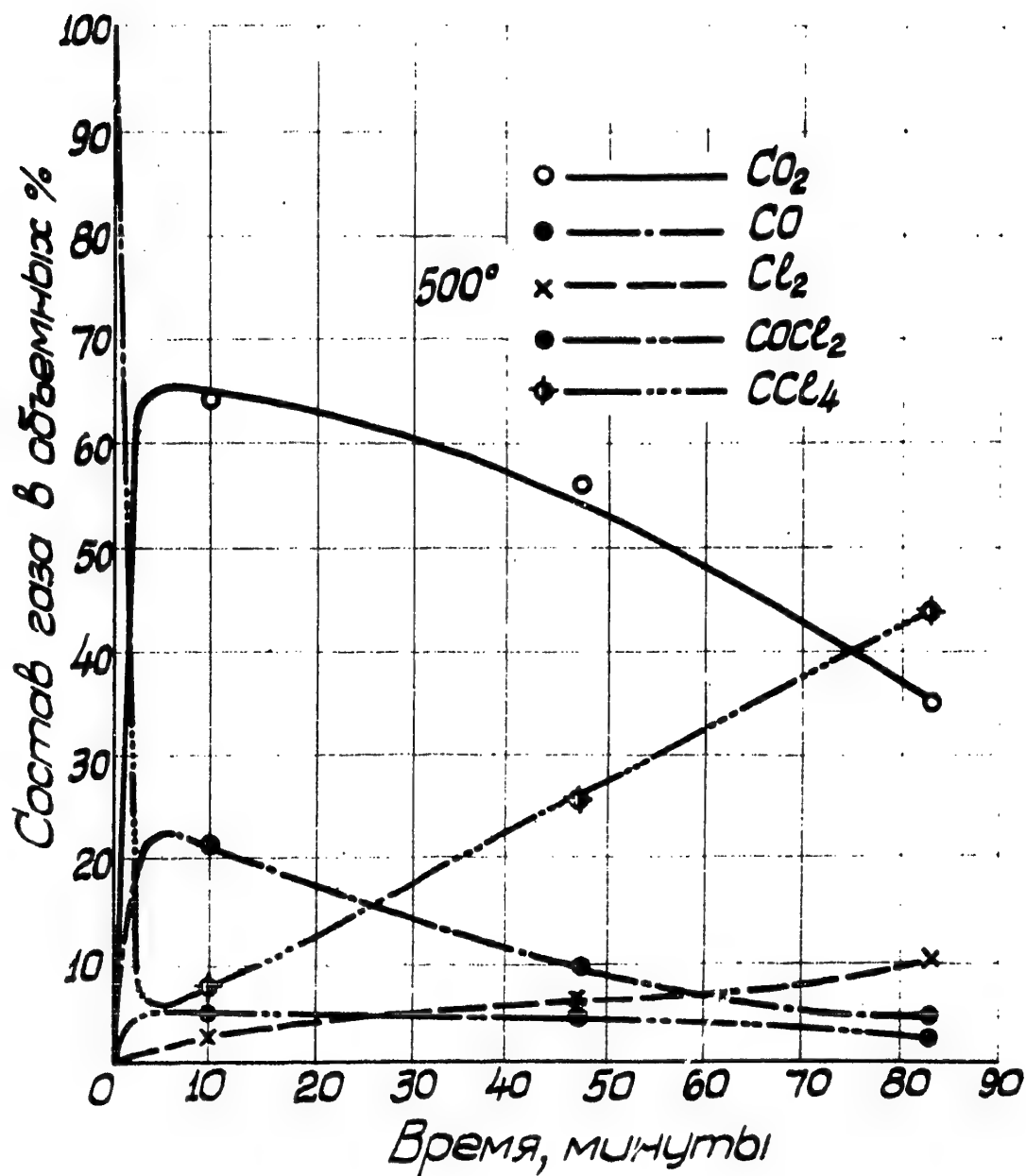


Фиг. II Изменение свойства газов со временем при хлорировании двуокиси урана в токе паров CCl_4 при 300°

Фиг 11

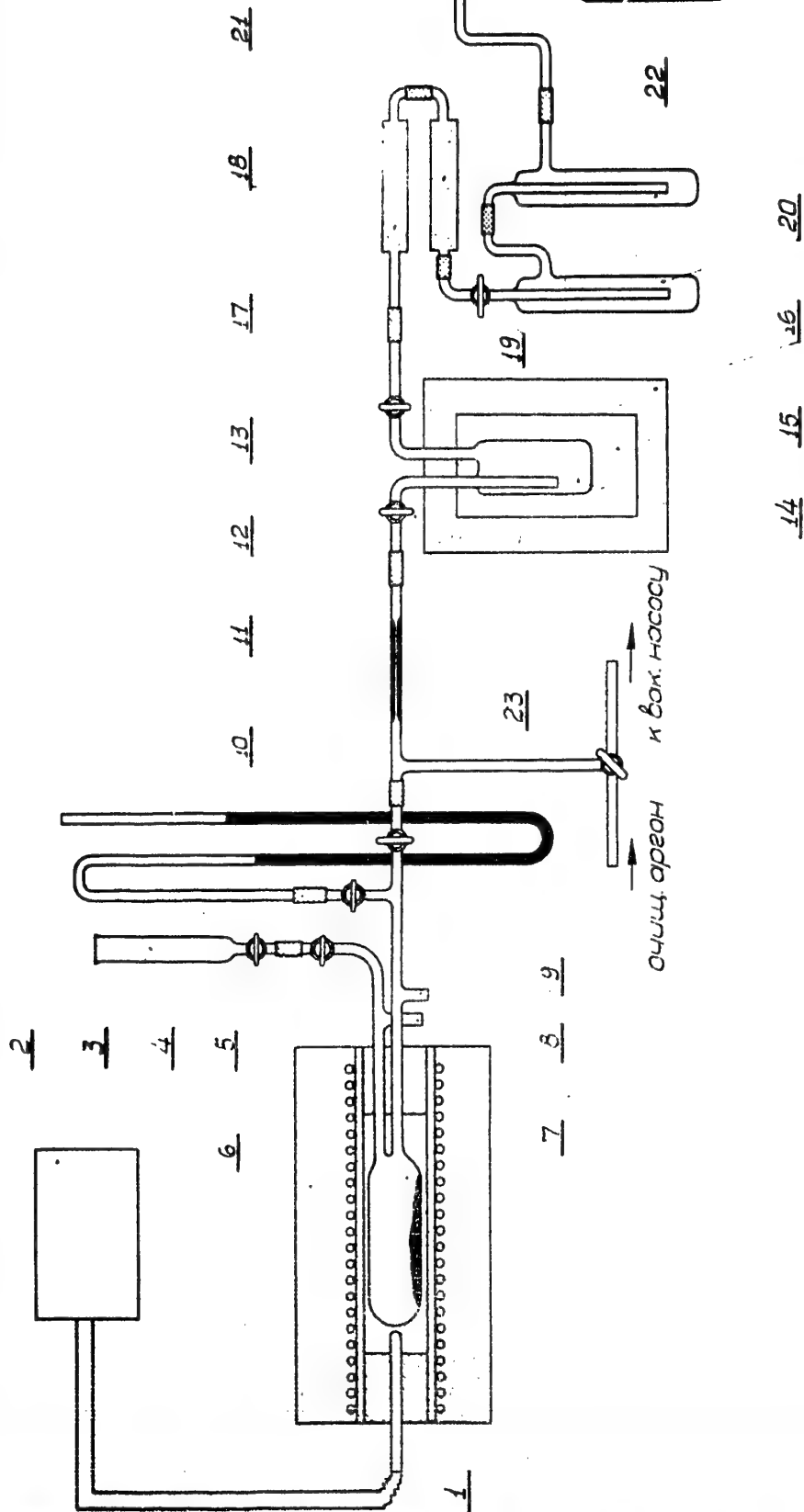


Фиг.12 Изменение состава газов со временем при хлорировании двуокиси урана в токе паров CCl_4 при 400°

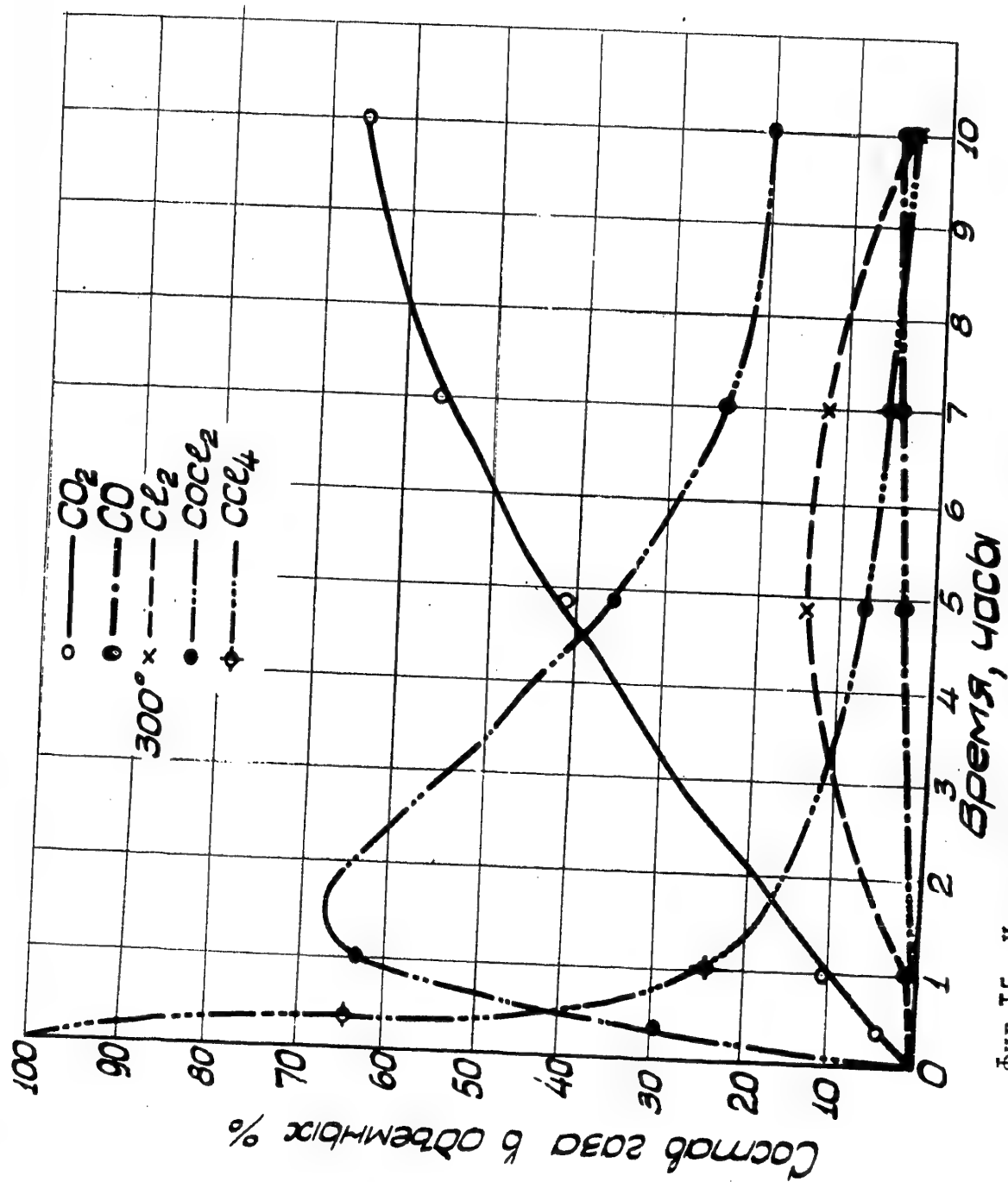


Фиг.13 Изменение состава газов со временем при хлорировании двуокиси урана в токе паров CCl_4 при 500°

2832-63

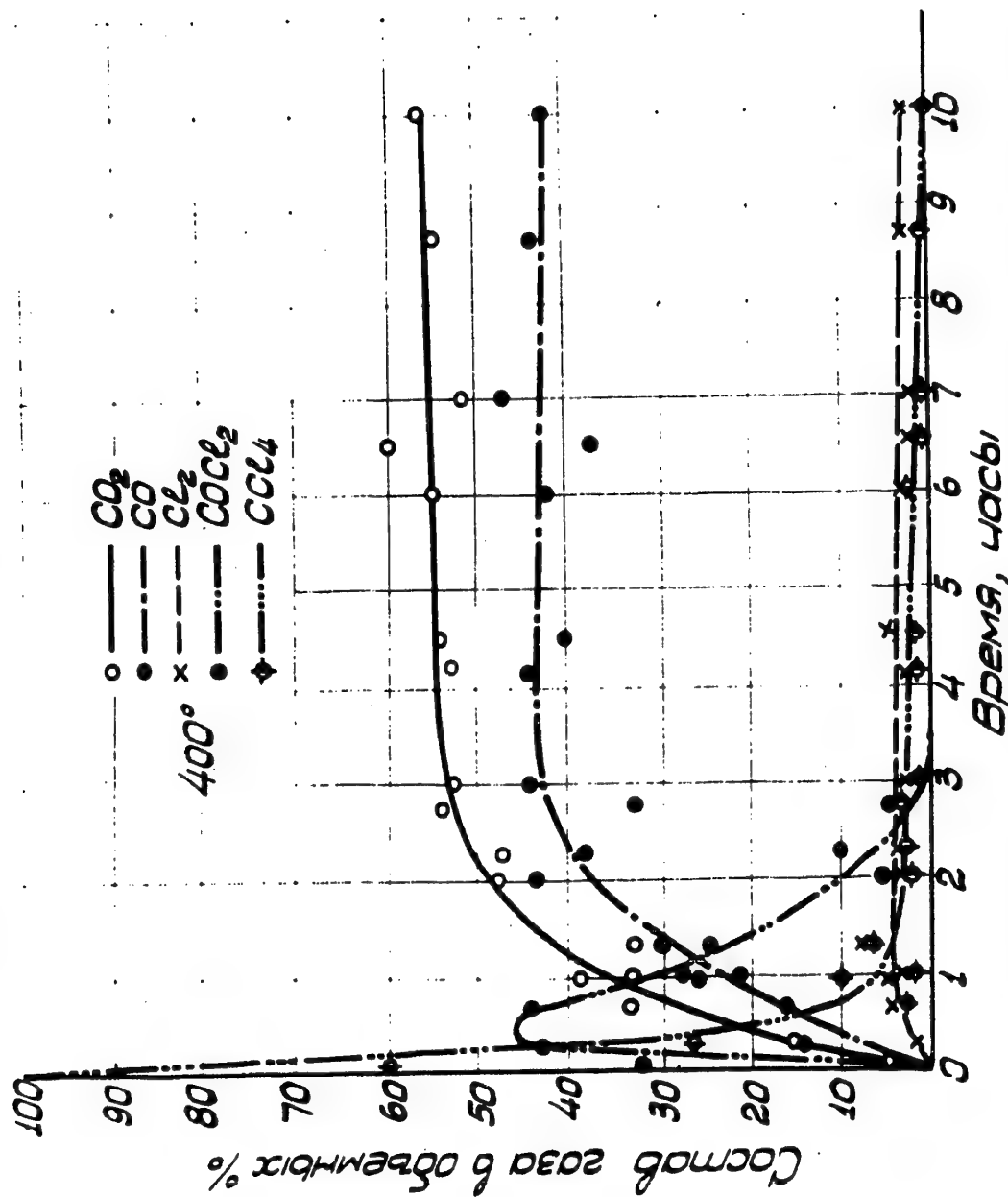


Фиг.14 Схема установки для определения состава газов, получающихся при хлорировании двуокиси урана четыреххлористым углеродом в замкнутом пространстве

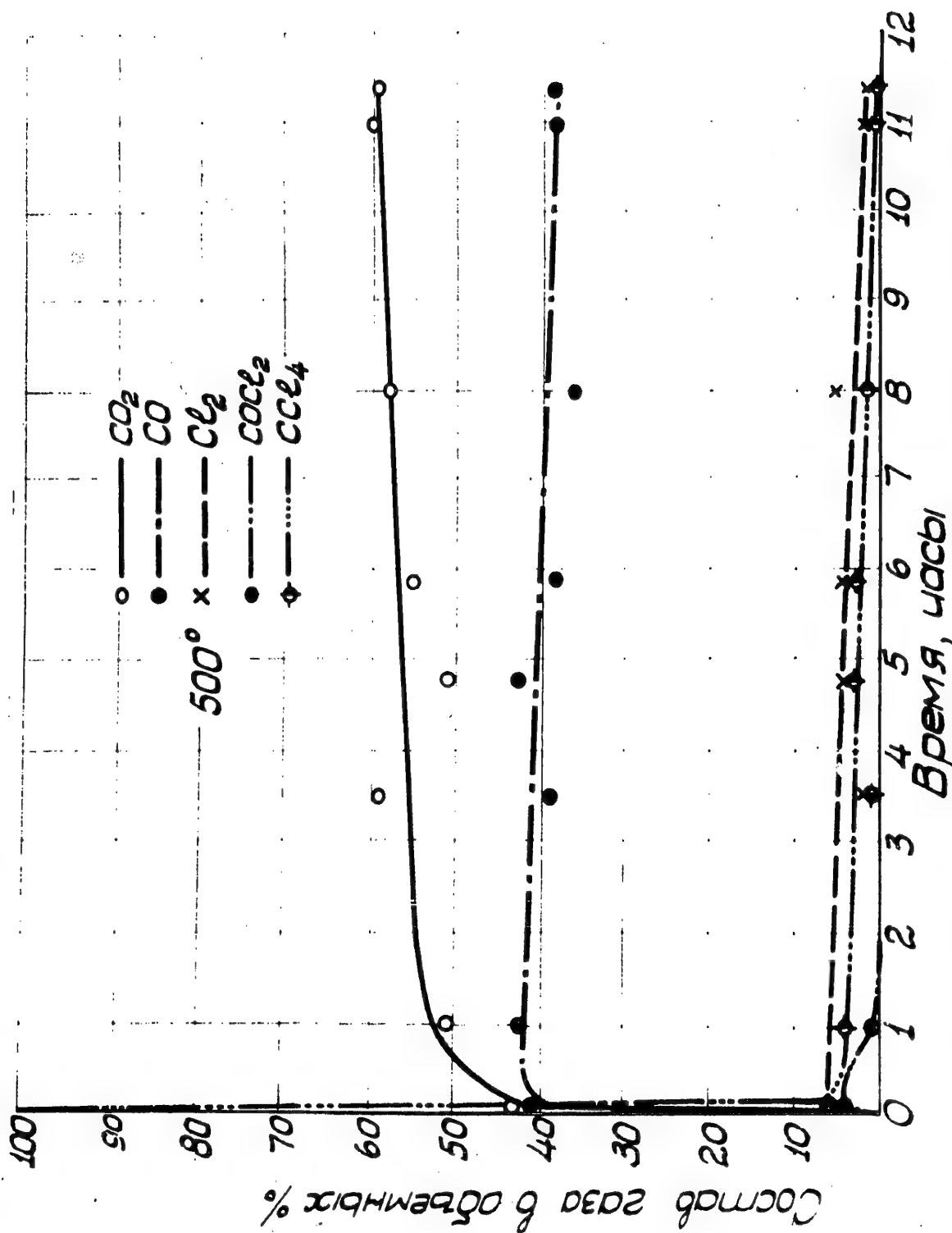


Фиг.15 Изменение состава газов со временем при хлорировании двуокиси урана четыреххлористым углеродом в замкнутом пространстве при 300° (при избытке UO_2 по отношению к CCl_4)

2832-63

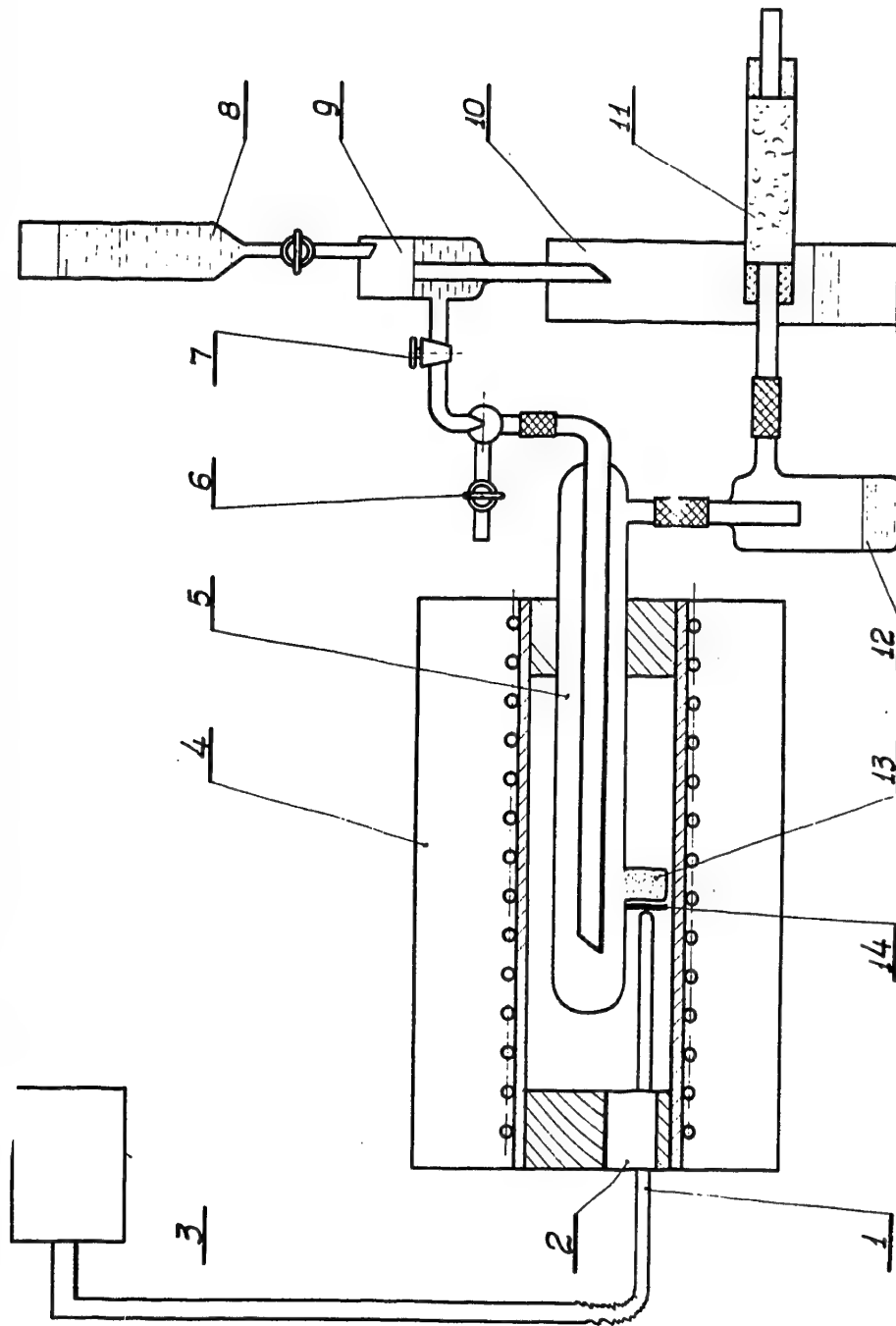


Фиг.16 Изменение состава газов со временем при хлорировании двуокиси урана четыреххлористым углеродом в замкнутом пространстве при 400°

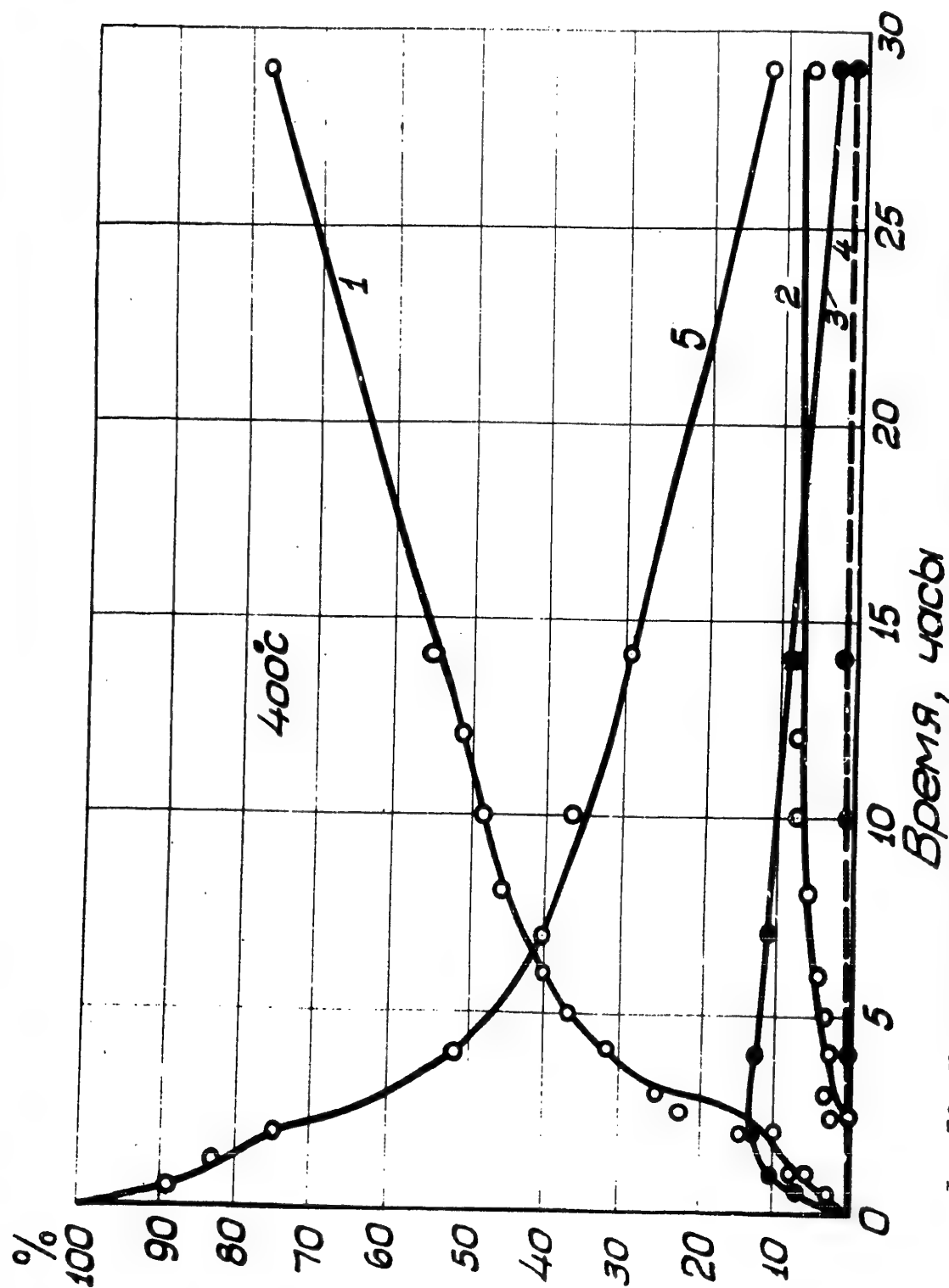


Фиг.17 Изменение состава газов со временем при хлорировании двуокиси урана четыреххлористым углеродом в замкнутом пространстве при 500°

2832-63

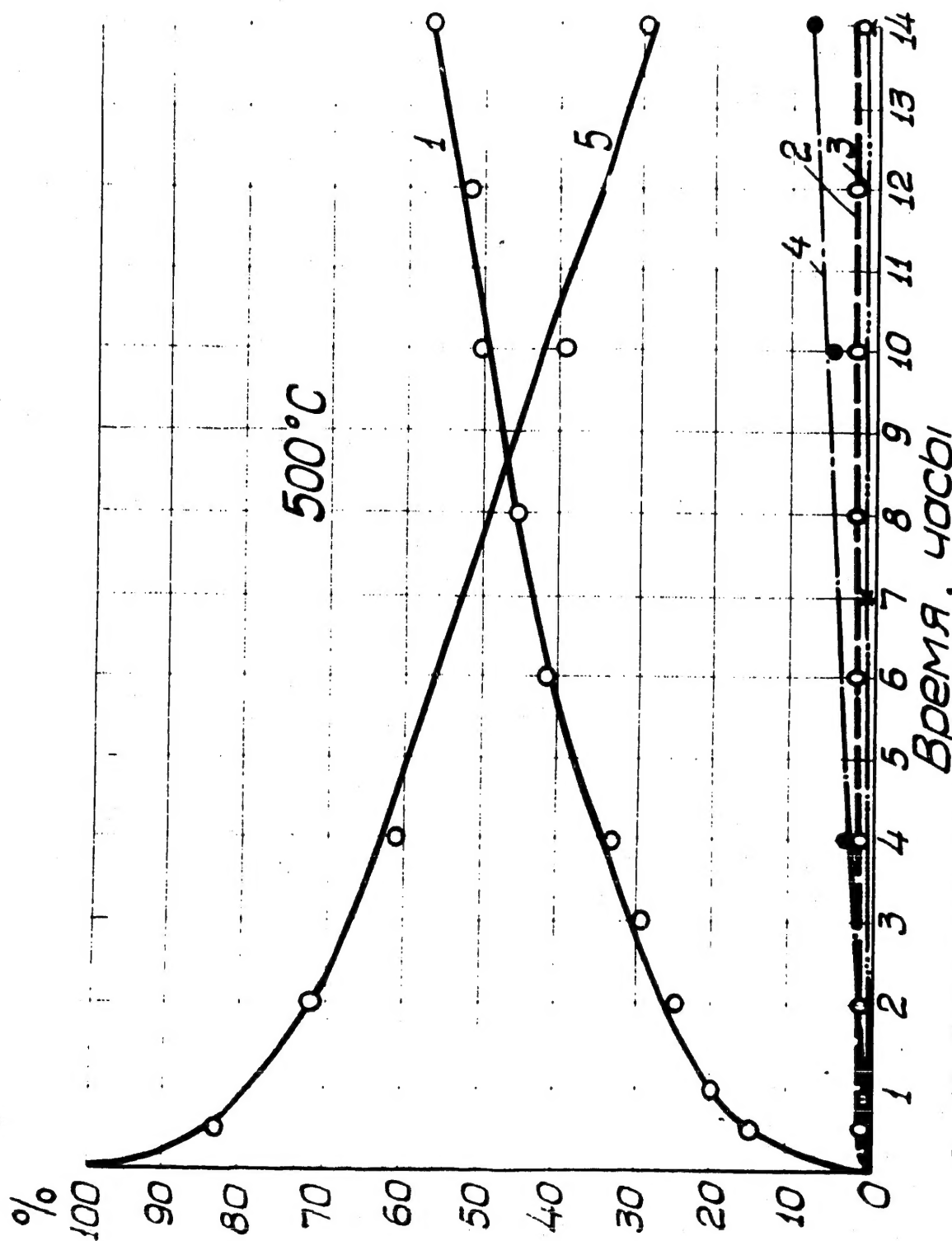


Фиг.18 Схема установки для измерения скорости хлорирования двуокиси урана в неподвижном слое четыреххлористым углеродом



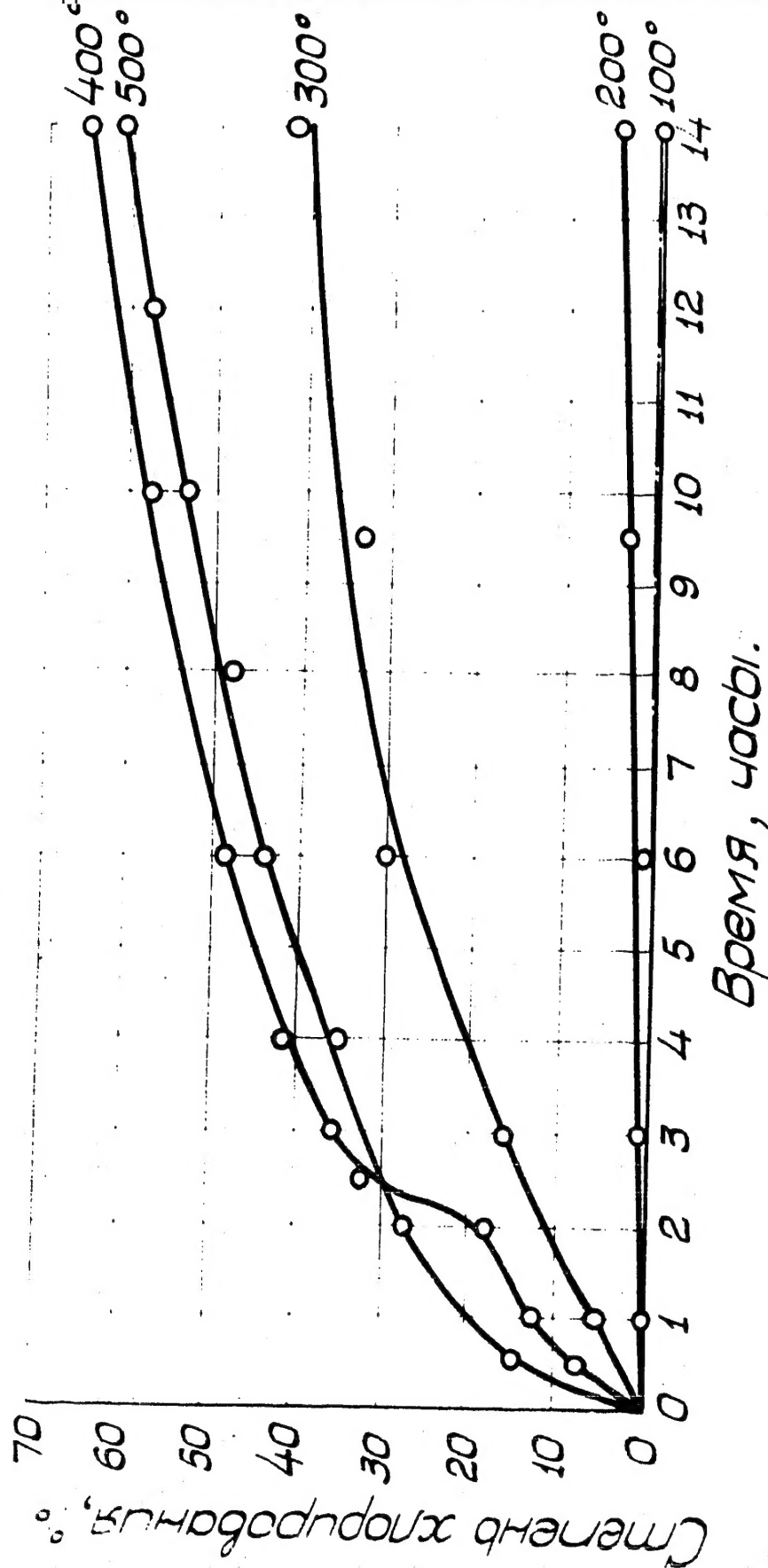
Фиг.19 Изменение фазового состава твердых продуктов со временем при хлорировании неподвижного слоя двуокиси урана четыреххлористым углеродом при 400°C

1 - UCl_4 , 2 - UO_2Cl_2 , 3 - UO_2Cl_2 , 4 - возгон, хлоридов урана, 5 - UO_2



Фиг.20 Изменение фазового состава твердых продуктов со временем при хлорировании неподвижного слоя двуокиси урана четыреххлоридом углерода при 500°

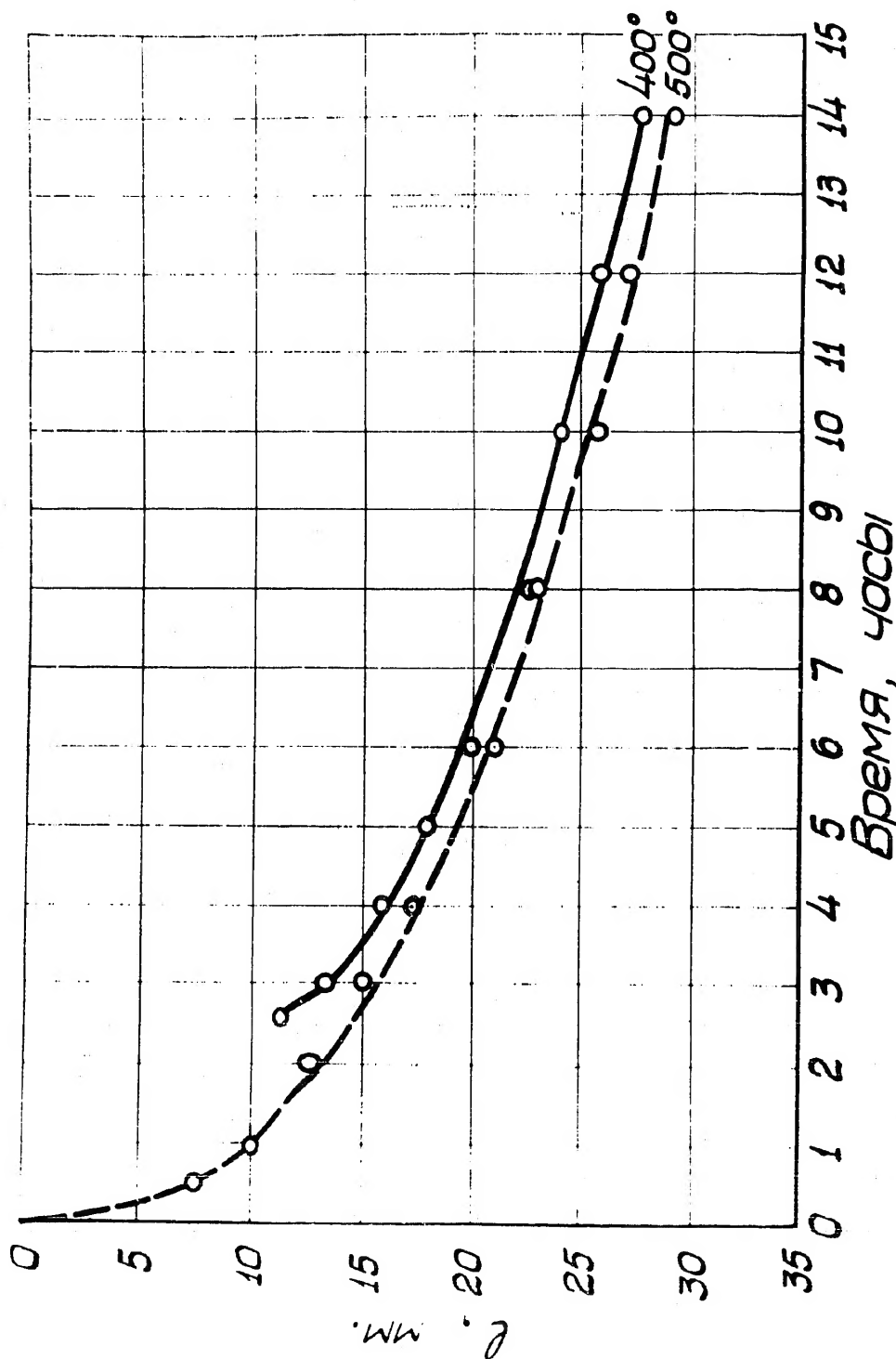
С - UCl_4 , 2 - UO_2Cl_2 , 3 - UO_2Cl_2 , 4 - возгонный хлорид урана, 5 - UO_2



Фиг.2Г Степень хлорирования неподвижного слоя двуокиси урана четыреххлористым углеродом в зависимости от температуры и времени

-47-

2832-63



Фиг.22 Скорость продвижения нижней границы слоя при хлорировании двуокиси урана четыреххлористым углеродом при 400° и 500°.

l - толщина слоя UO_2 , превращенного в UCl_4 , в мм.

-45...



Фиг.23. Сечение слоя продукта, полученного при хлорировании двуокиси плутония четыреххлористым углеродом при 700°

м - PuCl_3 , н - PuO_2 x 10

Зок. 2832